АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Г-72
28

ТОМ
XXVIII

7
ВЫПУСК

ИЮЛЬ
1954

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, Я. М. КОЛОТЫРКИН, Э. С. САРКИСОВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Зам. главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ
Отв. секретарь Э. С. САРКИСОВ

Адрес редакции: Москва, Б-64, Подсосенский пер., 21

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Sn—Na

Ю. К. Делимарский и А. А. Колотий

В одной из прежних работ [1] нами был предложен стеклянный оловянно-натриевый электрод в качестве электрода сравнения для расплавленных солей. Как было показано в этой работе, в качестве электродного вещества могут применяться сплавы олова с натрием при различном соотношении компонентов. При обработке экспериментальных данных, полученных при помощи стеклянного оловянно-натриевого электрода, весьма желательно знать изменение активности натрия в зависимости от его атомной доли в сплаве.

Это и побудило нас заняться определением активностей компонентов в этом сплаве. Активность металлов в бинарной расплавленной смеси может быть определена либо путем измерения упругости пара расплава, либо путем измерения э. д. с. концентрационных цепей. Мы избрали второй путь.

С целью определения активности натрия мы измеряли э. д. с. цепи:

$$\text{Na} \mid \text{электролит} \mid \text{Sn} - \text{Na}$$

В качестве электролита применяли стекло, которое содержит ионы натрия и в твердом состоянии при повышенной температуре обладает достаточной электропроводностью. Применение твердого стекла в качестве электролита имеет то преимущество, что реакция обмена

$$\text{Sn} + 2\text{Na}^{+} \rightleftarrows \text{Sn}^{++} + 2\text{Na}$$

здесь практически не происходит и не усложняет картины.

Активность чистого металлического натрия принимали за единицу. Тогда активность натрия в сплаве может быть вычислена из уравнения:

$$\text{э.д.с.} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{\text{Na}}}. \qquad (1)$$

Как известно, применение термодинамических уравнений для решения практических задач в области конденсированных систем связано либо с применением уравнений ван-дер-Ваальса и ван-Лаара, либо с введением особой функции — активности, предложенной Льюисом. Последний путь пока является общепринятым, что заставляет и нас прибегнуть к этому приему.

ПРЕПАРАТЫ И МЕТОДИКА

Продажное металлическое гранулированное олово марки химически чистое рафинировали путем анодного электролитического растворения в солянокислом растворе хлористого олова. Выделяющиеся при большой катодной плотности тока крупные дендриты олова промывали дестиллированной водой до удаления ионов хлора, сушили и переплавляли в атмосфере азота.

Металлический натрий не содержал никаких примесей кроме кислорода. Для опытов металлический натрий вырезали из середины крупных кусков.

Сплавление натрия с оловом производили в специальных запаянных колбочках, предварительно наполненных азотом. Содержание натрия в металлическом сплаве определяли следующим образом. Навеску сплава разлагали водой путем кипячения в течение 30 мин. Для ускорения разложения добавляли немного металлической ртути. Образование станитов предупреждалось пропусканием через раствор углекислого газа в течение 20 мин. с последующим кипячением. Полученный раствор оттитровывали соляной кислотой в присутствии метилоранжа. Подобную методику анализа сплавов, содержащих щелочные металлы, рекомендуют И. А. Целиков и В. Н. Вазингер [2].

PRINTED IN U. S. S. R. (D) 3796

Для измерения э. д. с. цепей амальгамного типа

Na | стекло | Sn — Na

применяли U-образные трубки из тугоплавкого стекла, снабженные стеклянной диафрагмой. Сосуд предварительно наполнялся сухим очищенным азотом и после заполнения обоих колен металлами запаивался. Контактами для обоих электродов служили молибденовые проволоки, впаянные в оба колена сосуда.

Все измерения э. д. с. производили при помощи потенциометра РАПС с применением зеркального гальванометра. Если величины измеряемых э. д. с. превышали 1V, в цепь включались нормальные элементы Вестона. Перед каждым измерением сосуд выдерживался в термостате в течение нескольких часов до установления равновесных потенциалов, что характеризовалось постоянством э. д. с. Измерения производились в температурном интервале 450—650° С. Воспроизводимость э. д. с. была довольно хорошей; параллельные опыты давали расхождения, не превышающие 0,003V.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования гальванических цепей типа Na | стекло | Sn — Na нами применялись сплавы натрия с оловом с различным соотношением компонентов. Во всех исследованных цепях металлический натрий являлся отрицательным электродом, а сплав Sn — Na — положительным.

Результаты измерений приведены в табл. 1. Измерения, произведенные при различных температурах, позволили вычислить температурные коэффициенты, величины которых также приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температура, °С	Электродвижущая сила при различных концентрациях натрия, вольты									
	Содержание натрия в сплаве Sn—Na, вес. %									
	6,2	7,75	17,88	24,38	30,67	39,72	44,72	50,93	58,50	60,00
450	0,3858							0,0140		0,0065
460	0,3848			0,1072				0,0142	0,0080	0,0075
470	0,3842			0,1071				0,0145	0,0082	0,0077
480	0,3833			0,1070				0,0150	0,0084	0,0079
490	0,3827			0,1069			0,0247	0,0153	0,0088	0,0081
500	0,3822	0,3630	0,2210*	0,1068	0,0669	0,0430	0,0249	0,0155	0,0090	0,0083
510	0,3814			0,1067	0,0667		0,0250	0,0157	0,0092	0,0084
520		0,3610			0,0666	0,0400	0,0251	0,0160	0,0094	0,0085
530					0,0664		0,0252		0,0096	0,0087
540		0,3600			0,0661	0,0390	0,0253			
550					0,0660					
560		0,3580			0,0658	0,0380				
580		0,3570				0,0370				
590			0,2113							
600		0,3560	0,2119							
620			0,2083			0,0360				
640			0,2052							
650			0,2058							
$\frac{\Delta E}{\Delta T}\cdot 10^4$ $\frac{V}{\text{град.}}$	—0,7	—0,7	—0,9	—0,1	—0,2	—0,7	+0,12	+0,36	+0,23	+0,27

* Экстраполированная величина.

Электродвижущие силы цепей, содержащих сплавы, богатые натрием, мы стремились измерять при возможно низких температурах, так как при высоких температурах становится заметным взаимодействие металлического натрия со стеклом. Измерения были нами выполнены в температурном интервале 450—650°. При этом система Sn—Na всегда находилась в жидком состоянии. Например, э. д. с. элемента, в котором один из электродов содержал 17,88 вес.% натрия, можно было измерять лишь при температуре 560° и выше.

Температурные коэффициенты э. д. с. гальванических цепей амальгамного типа должны быть положительными. Нами же наблюдались как положительные, так и отрицательные температурные коэффициенты. Наличие отрицательных температурных коэффициентов можно объяснить образованием химических соединений между оловом и натрием. Действительно, отрицательные температурные коэффициенты наблюдаются для сплавов с такими соотношениями компонентов, какие находятся в области образования химических соединений. Это хорошо видно из сопоставления диаграммы состояния с диаграммой, построенной в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ — состав (рис. 1).

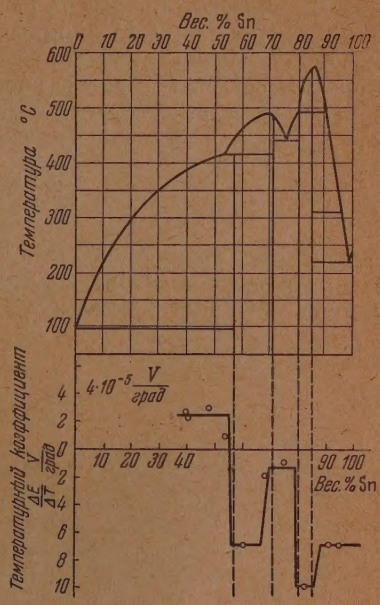


Рис. 1

Интересно также отметить, что минимумы на этой диаграмме примерно соответствуют дистектикам на диаграмме состояния. Определение температурных коэффициентов э.д.с. гальванических элементов амальгамного типа можно было бы использовать для разработки метода физико-химического анализа металлических сплавов.

Наибольшее число экспериментальных данных нам удалось получить при температуре 500°. Поэтому для дальнейшей разработки результатов опытов мы воспользовались главным образом величинами, полученными при 500°. Для этой температуры нами были вычислены активности и коэффициенты активности натрия в сплавах с оловом. Результаты этих расчетов приведены в табл. 2.

График, показывающий зависимость э. д. с. от весовой концентрации натрия в сплаве, позволяет путем интерполяции находить электродный

Таблица 2

$t = 500°C$

Вес. % Na в сплаве	Атомн. доля Na в сплаве	э. д. с. цепи Na | ст. | Sn—Na (в вольтах)	a_{Na} (активность)	f_{Na} (коэфф. активности)	$RT\lg f_{Na}$ (в калориях)
6,20	0,2549	0,382	0,003	0,013	—6707,0
7,75	0,3025	0,363	0,004	0,014	—6531,0
17,88	0,5154	0,222	0,036	0,069	—4099,0
24,38	0,6246	0,106	0,201	0,322	—1749,0
30,67	0,6954	0,067	0,361	0,526	— 984,0
39,72	0,7729	0,043	0,524	0,678	— 595,7
44,72	0,8068	0,025	0,688	0,853	— 244,6
50,93	0,8428	0,016	0,792	0,940	— 94,8
58,50	0,8795	0,009	0,874	0,993	— 10,4
60,00	0,8856	0,008	0,883	0,997	— 4,9

потенциал оловянно-натриевого сплава в широком интервале концентраций. Это имеет значение при использовании стеклянного оловянно-натриевого электрода в качестве электрода сравнения.

Вейбке и Эфингер [3], исследовавшие подобным образом систему Ag — Sb_1 нашли, что кривая в координатах э. д. с. — ат.% находится в соответствии с линией

солидуса на диаграмме плавкости этой системы. Некоторое соответствие между появлением новых фаз и формой кривой э. д. с.— ат. % обнаруживается и для системы Sn — Na [4].

Зависимость величин активностей натрия a_{Na} от атомной доли его в сплаве показана кривой на рис. 2. Большое отклонение от «идеального» хода свидетельствует о химическом взаимодействии между натрием и оловом, особенно в области малых концентраций натрия, что находится в хорошем согласии с диаграммой состояния системы Sn—Na.

Применяя известную формулу Дюгема

$$\lg \frac{a_1}{N_1} = -\int_0^{N_2} \frac{N_2}{N_1}\, d \lg \left(\frac{a_2}{N_2}\right) \qquad (2)$$

и пользуясь графическим методом, мы вычислили величины активностей и коэффициентов активностей для олова, зная величины активностей для натрия. Результаты этих расчетов приведены в табл. 3.

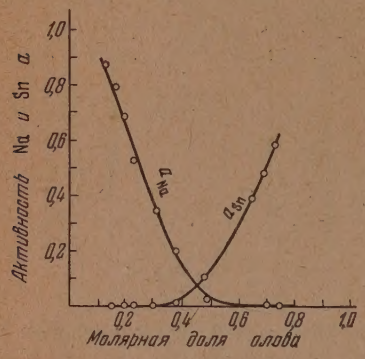


Рис. 2

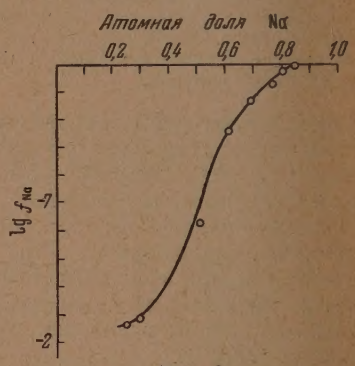


Рис. 3

Зависимость величин активностей олова от его атомной доли показана на том же рис. 2.

Полученные нами данные для коэффициентов активности интересно интерпретировать с точки зрения термодинамической классификации двухкомпонентных жидких систем, предложенной М. И. Шахпароновым [5].

В соответствии с уравнением М. И. Шахпаронова

$$\ln f_{a_1} = kN_1^{\gamma} \qquad (3)$$

Таблица 3

$\frac{N_2}{N_1}$	$\lg \frac{a_2}{N_2}$	$a_{1\,Sn}$	$f_{1\,Sn}$
0,341	—1,898	0,5780	0,7750
0,424	—1,848	0,4770	0,6850
1,063	—1,160	0,1080	0,2240
1,664	—0,492	0,0106	0,0284
2,283	—0,278	0,0034	0,1110
3,403	—0,168	0,0013	0,0058
4,177	—0,069	0,0040	0,0021
5,355	—0,027	0,0002	0,0012

для системы Sn—Na получаем график, изображенный на рис. 3. Кривая зависимости $\ln f_{Na}$ от N_{Na} представляет собой параболу, подчиняющуюся уравнению (3). По классификации М. И. Шахпаронова система Sn—Na должна быть отнесена к III типу, так как в данном случае $\gamma = 2$, а $K < 0$.

Для того чтобы полнее охарактеризовать отклонение нашей системы (Sn—Na) от идеальной, мы вычислили выражения $RT \ln f_{Na}$ и $RT \ln f_{Sn}$ и представили их как функции молярных долей. Величина $RT \ln f_N$ отвечает работе обратимого изотермического перехода натрия из идеальной смеси с молярной долей x_{Na} в реальную смесь с равной концентрацией.

Выражение $RT \ln f_{Na}$ можно в первом приближении рассматривать как парциальную молярную теплоту смешения:

$$RT \ln f_{Na} \approx W_{Na}. \qquad (4)$$

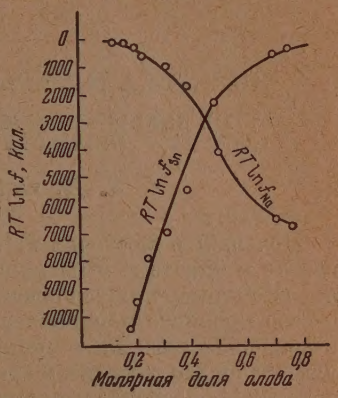


Рис. 4

На рис. 4 представлены зависимости $RT \ln f_{Na}$ и $RT \ln f_{Sn}$ от молярных долей. Ход кривых асимметричен, что свидетельствует об отклонении системы Sn—Na от идеальной жидкой смеси. Это не мешает применять сплавы Sn—Na в качестве материала для приготовления электрода сравнения. Пользуясь данными настоящего исследования, нетрудно находить активности и коэффициенты активности натрия в сплавах с различным соотношением компонентов и вводить соответствующие поправки в величины электродных потенциалов.

ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе изложены результаты электрохимического исследования системы Sn—Na Определены активности и коэффициенты активности обоих компонентов системы как функции молярных долей.

2. Вычислены парциальные молярные теплоты смешения и представлены как функции концентрации.

3. Исследование зависимостей коэффициентов активностей и величин $RT \ln f$ от величин молярных долей обнаружило отклонение системы Sn—Na от идеальной смеси. По классификации М. И. Шахпаронова система Sn — Na относится к третьему типу.

4. Кривая зависимости э. д. с. от атомной доли находится в некотором соответствии с диаграммой состояния.

5. Кривая зависимости температурных коэффициентов от состава сплава до некоторой степени может характеризовать химические процессы, происходящие в системе.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
19.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Делимарский и А. А. Колотий, Укр. хим. журн., 16, 438, 1950.
2. И. А. Целиков и В. Н. Вазингер, Тр. Научно-техн. ком. НКПС, № 65, 1927.
3. F. Weibke u. G. Efinger, Zs. Elektroch., 46, 61, 1940.
4. C. Mathewson, Zs. anorg. allg. Chem., 46, 101, 1905.
5. М. И. Шахпаронов., Журн. физ. химии, 25, 231, 1951.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ДИВИНИЛА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А. Д. Степухович и Г. И. Кац

Большой и постоянный интерес, который проявляют наши исследователи к кинетике и механизму термических реакций углеводородов различных классов, обусловлен стремлением к всестороннему изучению процессов крекинга и пиролиза нефтепродуктов, занимающих важное место в народном хозяйстве нашей страны. Изучение термического распада углеводородов дает возможность сравнивать стойкость отдельных углеводородов, позволяет выяснить влияние различных группировок атомов на свойства молекул и, кроме того, служит вспомогательным средством накопления более глубоких сведений о самой структуре органических молекул и, в частности, способствует разработке вопроса о свойствах и поведении свободных радикалов, через которые прокладывает себе дорогу реальное химическое превращение органических молекул в большинстве случаев, по крайней мере, в газовой фазе.

Изучение крекинга углеводородов является комплексной проблемой и не исчерпывается изучением поведения парафиновых углеводородов, но, естественно, предполагает изучение и тех вторичных процессов, в которые могут вступать продукты распада. Среди продуктов распада важнейшее место принадлежит непредельным углеводородам, которые в условиях крекинга парафинов способны, в свою очередь, также распадаться, уплотняться (полимеризация и конденсация) и гидрогенезироваться. Поэтому изучение поведения непредельных углеводородов, появляющихся при крекинге парафинов, составляет неотъемлемую часть изучения проблемы крекинга в целом.

Настоящая работа посвящена изучению распада одного из олефиновых углеводородов, а именно дивинила (1,3-бутадиен) при низких давлениях, который содержится в продуктах распада почти всех парафинов в весьма малых или заметных количествах. Сначала предполагалось изучить влияние небольших добавок дивинила на термический распад парафинов. Предполагалось, что добавки дивинила могут тормозить цепной распад тех углеводородов, который идет в основном через H атомы и, в частности, распад этана.

Представляло также интерес выяснить, не вызывают ли следы дивинила самоторможения распада этана, так как основной продукт — этилен,— как было показано [1,2], не вызывает замедления распада парафиновых углеводородов. Надо было прежде всего найти такую температуру, при которой этан значительно распадается, а дивинил остается практически неизменным. Оказалось, что при температурах, меньших 620° С, распад этана идет сравнительно с небольшой скоростью, в то время как при 620° С уже очень небольшие добавки бутадиена (0,5% от давления этана) сильно ускоряют, а не тормозят, как предполагалось, его распад (см. ниже). Так как резко увеличенный прирост давления смеси этана и дивинила, при малых добавках последнего, никак нельзя объяснить за счет прироста давления, обусловленного распадом дивинила, то был сделан вывод, что продукты распада бутадиена,— какие-то радикалы,— ускоряют распад этана. В связи с этим возник интерес к изучению термического

распада самого дивинила, которое в таких условиях, насколько нам известно, никем еще не проводилось. Тем более, что в настоящее время к этому углеводороду проявляется большой теоретический и практический интерес.

В некоторых теориях крекинга бутадиену отводится значительная роль в качестве промежуточного продукта, вступающего в дальнейшие реакции конденсации с олефинами и, возможно, другими углеводородами. Некоторые авторы [3,4] таким именно образом объясняют образование ароматических и нафтеновых углеводородов в процессе крекинга. Поэтому детальное изучение поведения бутадиена при высоких крекинговых температурах может позволить сделать некоторые заключения о роли бутадиена в крекинг-процессе.

Большое значение бутадиена в современной химической промышленности как сырья для синтетического каучука заставляет также заняться изучением его поведения в различных условиях, причем особенно интересно его отношение к высоким температурам. Дивинил образуется в небольших количествах при пиролизе разнообразных органических соединений, и если желательно накопление его в максимальных количествах с целью дальнейшего использования, то основанием для такого направления процесса пиролиза может послужить изучение его термической устойчивости.

Большинство работ, касающихся поведения дивинила при высоких температурах, относится к атмосферному давлению [5, 6]. В результате проведенных у нас в Союзе исследований было показано, что основной реакцией превращения бутадиена при температурах 400—700°С и атмосферном давлении является полимеризация [7]. Те же авторы [8] изучали взаимное влияние бутадиена и пропилена на их термические реакции и пришли к заключению, что как бутадиен, так и продукты его крекинга, кокс, образовавшийся из полимеров, при 600—640°С оказывают ускоряющее влияние на скорость распада пропилена.

В литературе нам известна только одна работа, посвященная изучению поведения бутадиена при низких давлениях и высоких температурах [9]. Авторы исследовали распад дивинила при температуре, большей чем 800°С, и давлении $\sim$ 20 мм рт. ст., и все их условия были направлены на анализ и опознания продуктов распада масс-спектрографическим методом. Кинетика и механизм распада дивинила в этой работе не обсуждаются.

По данным авторов в составе продуктов распада дивинила имелись не только газообразные, но жидкие и даже твердые вещества. В состав газообразной части продуктов входили главным образом этилен, затем водород, ацетилен и метан. Жидкие и конденсированные продукты, как мы полагаем, появлялись исключительно за счет большой глубины распада и вторичных процессов (конденсация и ароматизация), в которые при 800°С могли вступать газообразные продукты и смолы.

Известны также отдельные опыты М. П. Ешевской [10] с добавками дивинила при разложении изооктана в проточной системе, согласно которым дивинил уменьшает скорость крекинга примерно в два раза и тормозит, по мнению автора, распад сильнее даже, чем пропилен или изобутилен.

Ниже описываются поставленные нами опыты по изучению кинетики термического распада дивинила при низких давлениях статическим методом в области температур 570—620° С и давлений дивинила в несколько десятков миллиметров ртутного столба.

Опыты проводились в вакуумной установке, статическим методом, дающим то преимущество перед динамическим методом, что он позволяет выяснить некоторые интересовавшие нас стороны кинетики распада, как, например, изменение скорости реакции с глубиной распада. Вакуумная установка и методика работы по изучэнию кинетики распада подробно описана в других наших работах [11].

Для опытов применялся химически чистый дивинил (тетрабромидный), хранившийся в запаянных ампулах, полученных нами от кафедры технологии каучука Института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова. Из запаянной ампулы дивинил пропускался, после предварительного вымораживания в ловушке, в одну из откачанных и ополоснутых дивинилом емкостей установки.

В опытах с этаном последний синтезировался обычным способом по Гриньяру с применением в качестве катализатора вместо эфира дифениламина в толуольном растворе по В. В. Челинцеву и после очистки, вымораживания и откачки испарялся в эвакуированную колбу, откуда и брался для опытов.

РАСПАД ЧИСТОГО ДИВИНИЛА

Опыты по термическому распаду дивинила проводились при температурах 573 и 620° С и при давлениях от 2 до 30 мм рт. ст.

В табл. 1 и 2 приведены опытные данные по зависимости глубины распада дивинила от времени при $T = 573$ и 620° С. Рассчитанные на основании этих данных константы по уравнению для реакций первого порядка

$$k_1 = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{100}{100 - x}, \tag{1}$$

в котором x — глубина распада дивинила, выражаемая в процентах, изображены в зависимости от начального давления (для $t = 1$ мин.) на рис. 1. Как видно, константа скорости реакции растет с увеличением начального давления до некоторого определенного давления, а затем остается постоянной при дальнейшем увеличении давления. При этом зависимость k_1 от начального давления p_0 выражается кривой гиперболического типа, аналогичной кривой, даваемой теорией мономолекулярных реакций [12].

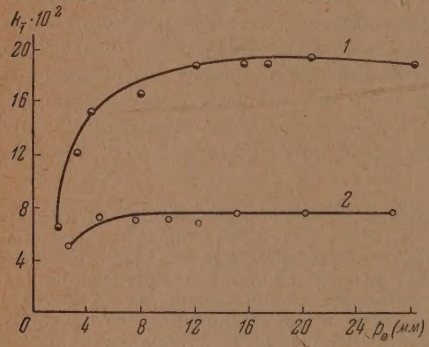


Рис. 1. Зависимость k_1 от начального давления дивинила. *1* — при 620°С для $t = 1$ мин.; *2* — при 573°С для $t = 1$ мин.

На рис. 2 и 3 приводятся графики, изображающие зависимость $1/k_1$ от $1/p_0$ (для $t = 0{,}5$ мин. и $t = 1$ мин.), где p_0 — начальное давление в миллиметрах ртутного столба. Как видно, эта зависимость имеет прямолинейный характер и аналитически может быть выражена уравнением

$$\frac{1}{k} = B + \frac{C}{p_0}. \tag{2}$$

Это уравнение по виду полностью совпадает с уравнением Хиншельвуда, которому подчиняется скорость мономолекулярного распада, согласно теории. Как известно [12], эта теория дает для B и C следующие выражения:

$$B = \frac{1}{(k_1)_\infty} \quad \text{и} \quad C = \frac{bkT}{a\,(a_1)_\infty}, \tag{3}$$

в которых a — фактор Больцмана, b — вероятность превращения сложной активированной молекулы и $(k_1)_\infty$ — мономолекулярная константа скорости при достаточно высоких давлениях, при которых она постоянна.

Найденные из графиков рис. 2 и 3 значения B и C приведены в табл. 3. Для момента времени $t = 1$ мин. были определены переходные давления при различных температурах.

Для $T = 573$°С $p_{\text{пер}} = 5$ мм, а при $T = 620$°С $p_{\text{пер}} = 12$ мм. Переходное давление растет с повышением температуры, что находится в качественном согласии с теорией мономолекулярных реакций. Таким образом, по зависимости от начального давления распад дивинила в целом, казалось бы, можно охарактеризовать как типичную мономолекулярную реакцию. Но, как мы увидим ниже, эта характеристика относится лишь к первичному распаду, стадия которого в общей реакции распада в случае дивинила представлена довольно отчетливо.

Далее, на основании опытных данных, помещенных в табл. 1 и 2, рассчитывалась зависимость константы скорости реакций первого порядка k_1 от глубины распада. Графики изменения константы скорости распада с глубиной распада приведены на рис. 4. Из этих графиков и таблиц можно

Таблица 1

Зависимость глубины распада дивинила от времени при температуре 573°С

h_0, мм	Процент распада C_4H_6 в момент времени (минуты)											
	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,77	2,5	4,7	6,5	8,0	11,5	14,0	17,0	19,5	22,4	25,0	26,6	—
4,96	5,0	6,8	9,2	11,6	14,8	16,6	18,4	19,8	21,0	22,2	22,8	23,4
7,60	4,1	6,4	8,7	10,5	14,3	15,9	16,8	17,6	18,6	19,7	20,5	21,2
10,05	3,5	6,5	9,3	11,6	14,8	16,4	17,7	18,0	19,9	20,4	20,7	21,0
12,20	3,3	5,9	7,9	9,7	12,5	14,8	16,1	17,1	18,4	19,0	19,4	19,8
15,00	4,0	6,7	9,0	10,8	13,3	15,7	16,7	17,6	18,4	19,1	19,6	20,1
20,90	4,0	7,0	9,6	12,0	15,2	16,8	18,1	19,1	19,7	20,5	20,7	21,1
26,28	4,1	7,0	9,9	12,3	15,6	17,3	18,6	18,2	19,7	20,3	20,7	21,1

Таблица 2

Зависимость глубины распада дивинила от времени при 620°С

p_0, мм	Процент распада C_4H_6 в момент времени (минуты)											
	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,04	2,7	5,0	7,4	8,3	11,3	12,7	14,2	15,7	16,7	17,6	18,6	19,6
3,22	6,2	11,0	15,8	17,4	20,5	21,7	22,7	24,2	25,5	26,4	27,3	28,0
3,94	9,1	13,7	17,3	19,0	21,3	22,8	23,9	24,9	25,6	26,4	27,4	27,9
8,00	9,9	14,5	17,8	19,1	21,3	22,8	23,4	24,2	24,6	24,9	25,2	25,5
10,00	11,1	15,6	18,5	19,3	21,3	22,8	23,5	24,0	24,3	24,7	25,2	25,5
11,90	12,6	16,6	18,1	19,8	21,3	22,8	23,5	24,0	24,4	24,7	25,0	25,4
15,39	12,3	16,6	18,7	19,4	20,6	21,3	22,0	22,9	23,7	24,5	25,1	25,6
17,10	12,4	16,6	18,7	19,3	20,6	21,3	21,8	22,6	23,4	24,2	24,9	25,5
20,20	14,9	17,3	19,2	19,8	20,7	21,7	22,2	22,5	22,7	23,0	23,2	23,3
27,69	12,5	16,6	18,7	19,5	20,8	21,2	22,2	23,2	24,1	24,8	25,2	25,5

видеть, что во всех изученных, случаях величина k_1 ведет себя одинаково, а именно: при давлениях, больших ~3 мм рт. ст., величина k_1 с увеличением процента распада падает, причем тем более резко, чем больше начальное давление дивинила. При этом, как правило, с ростом начального давления растут и абсолютные значения k_1 до некоторого определенного давления (для 573° С оно приблизительно равно 20 мм, а для 620° С — 12 мм рт. ст.), начиная с которого они больше не изменяются. При этих

Таблица 3

Зависимость коэффициентов *A* и *B* от температуры и времени реакции

T°С	*t*, мин.	*A*	*B*
573	0,5	11	29,50
	1	12,2	28
620	0,5	2,4	16,78
	1	4,75	12,73

давлениях наклон кривых для k_1 становится одинаковым для всех более высоких начальных давлений, так что кривые почти накладываются друг на друга. В опытах же с давлением 2—2,8 мм рт. ст. падение k_1 едва заметно, да и то только в первые моменты и само по себе мало по сравнению с падением при более высоких начальных давлениях, так что практически им можно пренебречь и считать k_1 постоянной в течение всего опыта.

Кроме того, графики показывают, что при более высокой температуре (620° С) падение k_1 более резкое, чем при низкой (573° С), что естественно.

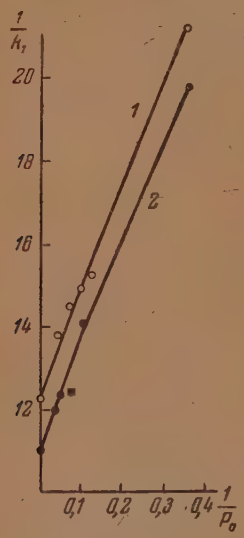


Рис. 2. Зависимость $1/k_1$ от $1/p_0$ при различной температуре (T=573°С). 1 — для 1 мин. распада; 2 — для 0,5 мин. распада

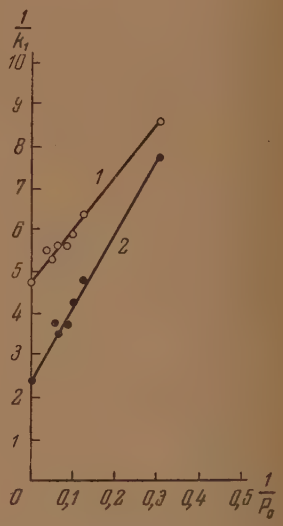


Рис. 3. Зависимость $1/k_1$ от $1/p_0$ при различной температуре (T = 620°С). 1 — для 1 мин. распада, 2 — для 0,5 мин. распада

Следовательно, по глубине реакция распада дивинила переходит из мономолекулярной в самозамедляющуюся при давлениях выше 2—3 мм. Причины замедления реакции с глубиной могут быть как термодинамического, так и кинетического характера.

Однако так как достигаемые в наших опытах по распаду дивинила проценты распада еще далеки от глубин распада, соответствующих равновесным, то замедление более вероятно объяснять кинетическими причинами и, в частности, тормозящим действием на скорость реакции некоторых продуктов распада дивинила. С целью проверки этого предположения мы обработали наши опытные данные при помощи эмпирического уравнения А. В. Фроста и А. И. Динцеса, предложенного последними для самотормозящихся реакций распада парафиновых углеводородов [2]. Результаты этой обработки представлены на рис. 5, где на основании опытных данных построен график зависимости k_1 от x/t (x — процент превращения дивинила).

Как видно, все опыты, даже проведенные при различных температурах, прекрасно ложатся на прямую, выражаемую уравнением:

$$k_1 = K + \beta \frac{x}{t}, \qquad (4)$$

в котором K — некоторая идеальная постоянная, а β — коэффициент торможения, изменяющийся от вещества к веществу и равный для дивинила ~ 1 ($\operatorname{tg} 46°40' \approx 1{,}06$).

Выполнимость уравнения А. В. Фроста — А. И. Динцеса для дивинила доказывает, что распад последнего является на самом деле сложной цепной реакцией, замедляющейся продуктами распада, и лишь в первом приближении, при низких давлениях и неглубоком распаде, может рассматриваться как квазимономолекулярная, т. е. протекающая со скоростью,

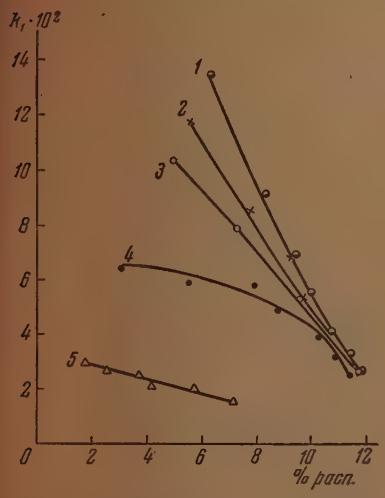


Рис. 4. Зависимость k_1 от глубины распада при различных начальных давлениях ($T = 620°C$). *1* — 1,90 мм; *2* — 10,0 мм; *3* — 8,0 мм; *4* — 3,20 мм; *5* — 2,04 мм

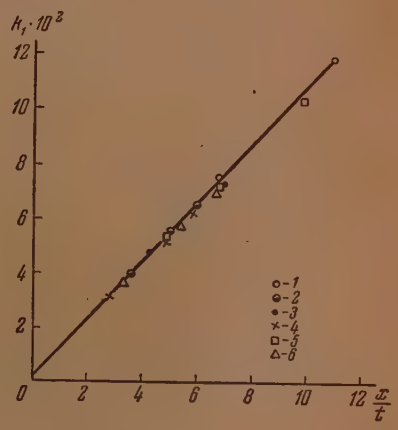


Рис. 5. Зависимость k_1 от x/t при различной температуре и давлении. *1* — для $p_0 = 3$ мм при 620°C; *2* — для $p_0 = 61$ мм при 573°C; *3* — для $p_0 = 26$ мм при 573°C; *4* — для $p_0 = 12$ мм при 220°C; *5* — для $p_0 = 5$ мм при 573°C; *6* — для $p_0 = 15$ мм при 573°C

подчиняющейся уравнению реакций первого порядка. В дальнейшем мы стремимся дать теоретическую трактовку наблюденным фактам.

Что касается того, какова природа продуктов, тормозящих распад дивинила, то возможно, что активным замедлителем может являться ацетилен, который возникает при распаде. Во всяком случае, это еще потребует специальной проверки.

РАСПАД ЭТАНА С ДОБАВКАМИ ДИВИНИЛА

Опыты по выяснению влияния небольших добавок дивинила на термический распад этана производились при температуре 620° С, давлении этана около 10 мм рт. ст. и давлениях дивинила от 0,05 до 1,2 мм рт. ст. (от 0,5 до 12%).

Сначала было поставлено несколько опытов с чистым этаном, а затем ставились последовательно опыты с добавками дивинила в 0,5; 1; 2; 3; 5; 7; 10; 12% от начального давления этана.

Методика опытов оставалась такой же, как и в прежних работах [13]. После опытов с добавками вновь исследовался распад чистого этана с целью выяснения влияния состояния стенок реактора. Сравнение показывает, что результаты для распада этана, проведенного в заведомо чистом реакторе, и для распада, проведенного после того, как в реакторе побывали значительные количества дивинила и продуктов его разложения, идентичны.

Из этого можно сделать вывод, что ни дивинил, ни продукты его распада не адсорбируются на стенках реактора (либо адсорбция на стенках не оказывает влияния на распад этана в объеме). Тогда как при атмосферном давлении, как указывают В. Г. Моор и Н. В. Стригалева [8], в случае крекинга пропилена в реакторе, в котором предварительно велись опыты с чистым бутадиеном или его смесями, величина константы скорости распада пропилена была значительно больше той, которая получилась при распаде в чистом реакторе. Этот факт авторами объяснялся тем, что на константу скорости распада пропилена оказывают влияние продукты крекинга бутадиена.

Полученные нами результаты приведены на рис. 6. Как показывает рис. 6, небольшая (0,5%) добавка дивинила резко ускоряет термический распад этана при 620° С. С увеличением концентрации добавки до 3% растет и ускорение, а затем при любых добавках, до 12% включительно, оно растет незначительно, и практически при добавке, равной 3%, происходит как бы насыщение в явлении ускорения, наблюдаемого в наших условиях. Для объяснения обнаруженного нами ускоряющего влияния малых добавок дивинила на распад этана мы не располагаем еще данными. Но во всяком случае мы неожиданно столкнулись с интересным случаем гомогенного цепного катализа, повидимому, следами продуктов распада бутадиена. Вместе с тем наши опыты обнаруживают, что дивинил сам по себе, должно быть, не тормозит распада этана.

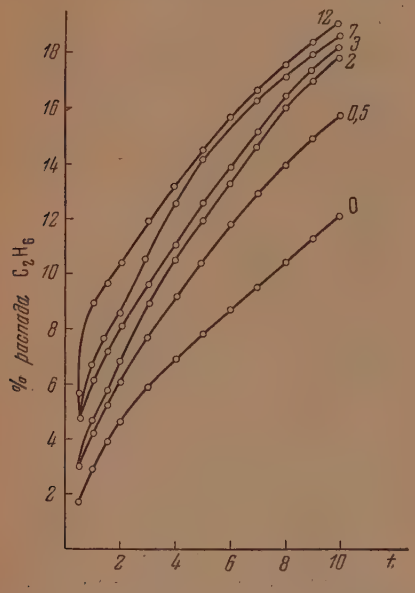


Рис. 6. Зависимость процента распада этана от добавок дивинила ($T = 620°C$). Цифры у кривых указывают процент дивинила

Согласно полученным нами опытным данным, зависимость константы скорости термического распада дивинила от давления при малом проценте распада подчиняется закону, который следует из теории мономолекулярных реакций. На основе этих данных ниже приводятся расчеты энергии активации первичного распада дивинила, числа кинетически активных степеней свободы молекулы дивинила и времени жизни ее в активированном состоянии. Вычисления указанных величин произведем на основании уравнения

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{(k_1)_\infty} + \frac{kT}{aWp}, \tag{5}$$

которому наши опытные данные хорошо удовлетворяют и в котором a — фактор Больцмана $\left(a = 4\pi\sigma^2\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}\right)$, k — константа Больцмана, W — вероятность того, что молекула обладает энергией, не меньшей чем энергия активации [12].

Прежде всего вычислим по значениям опытных констант вероятность W того, что молекула дивинила обладает энергией, не меньшей чем энергия активации при температуре опытов.

Продолжительность жизни молекулы дивинила в активированном состоянии вычисляется из выражения

$$\tau = \frac{W}{(k_0)_\infty}. \tag{6}$$

Результаты расчетов для W и τ, приведенные в табл. 4, еще раз подтверждают, что вывод о подчинении первичного распада дивинила в области малых процентов распада простой теории мономолекулярных реакций сделан верно, так как τ действительно является постоянной величиной при различных температурах.

Таблица 4

Значение W и τ для дивинила

$T°$ C	мин.	W	τ сек.
573°	1	$0{,}7\cdot10^{-10}$	$5{,}12\cdot10^{-8}$
620°	1	$1{,}8\cdot10^{-10}$	$5{,}13\cdot10^{-8}$

Значение величин вероятностей W того, что молекула дивинила обладает энергией, не меньшей чем энергия распада (E_0), дает возможность вычислить энергию E_0 и число кинетически активных степеней свободы молекулы дивинила n, что и было нами сделано путем решения следующей системы показательных уравнений:

$$W_1 = \frac{\left(\frac{E_0}{RT_1}\right)^{\frac{n}{2}-1}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} e^{-E_0/RT_1} \quad \text{при } T_1 = 846° \text{ K};$$

$$W_2 = \frac{\left(\frac{E_0}{RT}\right)^{\frac{n}{2}-1}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} e^{-E_0/RT_2} \quad \text{при } T_2 = 893° \text{ K}. \tag{7}$$

В результате решения системы (7) для энергии активации термического распада дивинила получается величина $E_0 = 79{,}4 \pm 1{,}9$ ккал и для числа кинетически эффективных степеней свободы $n = 20$, тогда как полное число колебательных степеней свободы равно $3N - 6 = 24$.

Так как первичный распад дивинила, по нашему мнению, состоит в обрыве С—С-связи с образованием двух винил-радикалов, то вычисленное значение E_0 должно представлять энергию прочности С—С-связи, что хорошо совпадает с рекомендуемой в литературе энергией прочности С—С -связи

Кроме того, в связи с проведенными вычислениями, представилось возможным оценить стерический фактор S для реакции первичного распада молекулы дивинила из сравнения вычисленной на основании опытных данных величин вероятности W (с эффективным числом степеней свободы) с тем ее значением, которое соответствует учету всех колебательных степеней свободы. Таким путем для стерического фактора получается значение $S = 0{,}58$, что кажется весьма правдоподобным.

Теперь обратимся к истолкованию опытных результатов по зависимости распада дивинила от глубины, т. е. к представлению о распаде в целом. Самозамедляющийся характер реакции распада дивинила, установленный в наших опытах, показывает, что распад идет, вероятно, как цепная реакция, так как самоторможение при необратимых элементарных реакциях можно объяснить как результат связывания активных радикалов, появляющихся в качестве промежуточных звеньев в зоне реакции, некоторыми

продуктами распада. Поэтому, несмотря на отчетливую, по нашим данным, мономолекулярность процесса при небольшом проценте распада, мы полагаем, что она относится лишь к первичной стадии распада дивинила на два винил-радикала. Распад же в целом происходит как сложная цепная реакция с участием радикалов, замедляющаяся с глубиной благодаря накоплению некоторых продуктов, в частности, повидимому, ацетилена.

Схема цепного распада дивинила через радикалы должна удовлетворять, согласно нашим данным, следующим требованиям.

1. При распаде на небольшую глубину, порядка нескольких процентов, должен получаться квазимономолекулярный закон и тем точнее, чем ниже давление.

2. При распаде на значительную глубину реакция должна переходить из реакции первого порядка в самозамедляющуюся продуктами, и скорость реакции должна падать с ростом концентрации того продукта, который вызывает торможение.

Ниже рассматривается схема цепного распада дивинила, помещенная в табл. 5.

Таблица 5

Схема распада дивинила

№ реакции	Реакция	Константа скорости
(1) а	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow 2CH_2{=}\dot{C}H$	k_1'
б	$CH_2{=}CH{-}CH{-}CH_2 \rightarrow H + CH_2{=}\dot{C}{-}CH{=}CH_2$	k_1''
(2)	$CH_2{=}CH + C_4H_6 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}\dot{C}{-}CH{=}CH_2$	k_2
(3)	$H + C_4H_6 \rightarrow H_2 + CH_2{=}\dot{C}{-}CH{=}CH_2$	k_3
(4)	$CH_2{=}\dot{C}{-}CH{=}CH_2 \rightarrow CH_2{=}\ddot{C} + CH_2{=}\dot{C}H$	k_4
(5)	$CH_2{=}\ddot{C} \rightarrow HC{\equiv}CH$	k_5
(6)	$CH_2{=}\dot{C}H + HC{\equiv}CH \rightarrow CH_2{=}CH_2 + HC{\equiv}\dot{C}$	k_6
(7)	$H + HC{\equiv}CH \rightarrow H_2 + HC{\equiv}\dot{C}$	k_7
(8)	$CH_2{=}\dot{C}H$ + стенка $\rightarrow$ адсорбат	k_8
(9)	$2HC{\equiv}\dot{C} \rightarrow HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	k_9

Примечание. k_n — константа скорости n-й реакции.

В этой схеме реакции зарождения цепи (1)а и (1)б связаны с появлением двух активных центров — винил-радикалов — путем разрыва С—С-связи или Н атома и более сложного радикала путем разрыва С—Н-связи. Энергия активации, найденная нами для первичного распада дивинила ($79{,}4 \pm 1{,}9$ ккал), лежит между энергиями прочности С—С и С—Н-связей олефиновых углеводородов. Естественно предположить в таком случае, что распад может идти по направлениям (1)а и (1)б. Кроме того, в том, что первичный распад идет с образованием Н атомов, убеждает и тот факт, что в продуктах распада содержится водород, который получается в схеме по реакции (2).

Правда, по единственным известным нам данным в литературе о продуктах термического распада дивинила, полученным для температур выше 800° С и давлений около 20 мм рт. ст., в составе продуктов имелись не только газообразные, но и жидкие и даже твердые компоненты [9].

В условиях наших опытов качественно мы наблюдали образование только газообразных продуктов.

Полагая, что конденсированные продукты появлялись в опытах авторов исключительно за счет большой глубины распада и вторичных процессов (конденсация и ароматизация), которые при 800° С могут уже играть значительную роль и приводить также к образованию смол в этих температурных условиях, мы считаем возможным опереться на данные по составу газообразной части продуктов, приведенные в этой работе. Основным продуктом распада дивинила в газовой фазе является этилен, а затем следует водород, ацетилен и метан [9].

Реакции развития цепи (2)—(5) доставляют основные продукты распада и дают этилен, водород и ацетилен. Реакция (5) является реакцией изомеризации радикала $H_2C = \dot{C}$ в ацетилен, который можно рассматривать даже как изоацетилен. Наиболее важной из возможных реакций обрыва цепи при низких давлениях является, повидимому, обрыв активного винил-радикала на стенке [реакция (8)].

Для объяснения самозамедляющегося характера реакции распада дивинила с глубиной примем в качестве рабочей гипотезу о том, что тормозит возникающий в процессе распада ацетилен. Относительно этилена имеются опытные данные, показывающие, что он не тормозит распада некоторых углеводородов. Гипотеза о том, что тормозит ацетилен, кажется вероятной и потому, что водород в молекуле ацетилена, как известно, легко замещаем на металл и, возможно, сравнительно легко отрываем активным радикалом с образованием более устойчивого радикала $HC \equiv \dot{C}$ по реакциям (6) и (7), который далее может вступать в реакцию типа (9). Рекомбинация активных винил-радикалов и H атомов не учитывается в схеме ввиду того, что при низких давлениях концентрации их малы.

Примем следующие обозначения для концентрации исходных молекул, промежуточных радикалов и молекул продуктов, принимающих участие в схеме распада:

$$(C_4H_6) = x; \quad (\dot{C}_2H_3) = y_1; \quad (H) = y_2; \quad (\dot{C}_4H_5) = y_3 \text{ и } (C_2H_2) = z.$$

На основании схемы можно написать для стационарного случая следующую систему алгебраических уравнений, связывающих между собой концентрации исходных молекул, радикалов и продуктов реакции:

$$\begin{aligned} &2k_1'x - k_2xy_1 + k_4y_3 - k_6zy_1 - k_8y_1 = 0\,, \\ &k_1''x - k_3xy_2 - k_7zy_2 = 0\,, \\ &k_1''x + k_2xy_1 + k_3xy_2 - k_4y_3 = 0\,. \end{aligned} \tag{8}$$

Решая систему уравнений (8), получаем следующие выражения для концентраций радикалов (H) и $(\dot{C}_2H_3)$, от которых зависит скорость распада дивинила:

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{2k_1' + k_1''\left(1 + \dfrac{1}{1 + (k_7z/k_3x)}\right)}{k_6z + k_8}\,x\,, \\ y_2 &= \frac{k_1''x}{k_3x + k_7z}\,. \end{aligned} \tag{9}$$

Суммарная скорость распада дивинила ω на основании (9) выражается следующим образом:

$$\omega = (k_1' + k_1'')\,x + \frac{k_1''x}{1 + (k_7z/k_3x)} + \frac{k_2\left[2k_1' + k_1''\left(1 + \dfrac{1}{1 + (k_7z/k_3x)}\right)\right]}{k_6z + k_8}\,x^2. \tag{10}$$

Из выражения (10) видно, что при малых x вторым и третьим членами можно пренебречь, и мы получаем скорость реакции первого порядка. Хотя полученное выражение для ω достаточно сложное, но и оно уже показывает самозамедляющийся характер реакции с накоплением ацетилена. Однако для выяснения особенностей именно кинетики нет нужды в учете решительно всех процессов, входящих в нашу схему. Так, если мы примем k''_1 достаточно малым по сравнению с k'_1, пренебрежем вторым членом и частью третьего в выражении (10), то можно записать скорость распада в следующем виде:

$$\omega = k'_1 x + \frac{2k'_1 k_2 x^2}{k_6 z + k_8}. \qquad (11)$$

Уравнение (11) показывает, что при k_8 и k_6, достаточно больших по сравнению с $k'_1 k_2$, мы имеем самотормозящуюся реакцию с накоплением ацетилена или какого-либо еще продукта реакции, выступающего в роли замедлителя.

К сожалению, мы не располагаем пока данными для оценки величин констант k_2, k_8 и k_6, за исключением величины k'_1, а также опытными данными по влиянию C_2H_2 на распад дивинила, и поэтому воздерживаемся от конкретных расчетов по уравнениям (10) и (11).

В заключение приносим благодарность Б. П. Афетову за любезное предоставление в наше распоряжение нескольких ампул с чистым дивинилом.

ВЫВОДЫ

1. Изучен термический распад дивинила в области давлений 2÷30 мм рт. ст. при 573 и 620° С.

2. В области изученных давлений и температур первичный распад дивинила следует простой закономерности для реакции первого порядка.

3. Константа скорости реакции первого порядка с увеличением процента распада уменьшается и падает в 2 раза при увеличении процента распада от 10 до 20 (при начальном давлении — 8 мм, при температуре $T = 620°$ С).

4. В целом реакция распада дивинила представляет собой цепную самотормозящуюся с глубиной распада реакцию, кинетика которой хорошо описывается уравнением А. И. Динцеса и А. В. Фроста. Коэффициент торможения β получается равным единице.

5. Распад дивинила тормозится продуктами распада, и, в частности, повидимому, ацетиленом.

6. Малые количества дивинила (до 3%) ускоряют термический распад этана при 620° С, что, повидимому, следует отнести за счет инициирующего влияния весьма малых количеств продуктов его распада (возможно инициирующее действие винил-радикалов).

7. Вычислены на основании полученных опытных данных энергия активации первичного распада дивинила (79,4 ± 1,9 ккал), время жизни молекулы в активированном состоянии ($\tau = 5 \cdot 10^{-8}$ сек.), число эффективных в кинетическом отношении степеней свободы молекулы дивинила ($n = 20$) и оценен стерический фактор реакции первичного распада ($S \approx 0{,}6$).

8. Дано теоретическое истолкование процесса распада дивинила в целом как цепной реакции, самотормозящейся с глубиной, на основе конкретной схемы распада через радикалы.

9. Высказано предположение о том, что механизм торможения состоит в тормозящем действии на развитие цепей ацетилена, находящегося в продуктах реакции.

10. Высказано предположение о существовании связи между способностью атома H в ацетилене обмениваться на металл и процессом отрыва

атома H активным радикалом (H,CH_3), который для C_2H_2 может оказаться облегченным по сравнению с другими соединениями с кратной связью (C_2H_4).

Саратовский государственный университет

Поступила 6.X.1952; после переработки 26.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Динцес и А. В. Фрост, ДАН, 3, 510, 1934.
2. А. В. Фрост, Успехи химии, 7, 956, 1939.
3. R. Vennon, Wheeler a. Wood, Journ. Amer. Chem. Soc., 181, 9, 1930.
4. Zanetty, Snydam, Offner, Journ. Amer. Chem. Soc., 44, 2036, 1932.
5. Staudinger, Endle, Herold, Ber., 46, 2466, 1913.
6. В. Г. Моор, Н. В. Стригалева, Труды завода «Химгаз», в. 4, 1933; в. 5., 1934.
7. В. Г. Моор, Н. В. Стригалева, Л. В. Шиляева, Журн. общ. химии, 6, 816, 1935.
8. В. Г. Моор, Н. В. Стригалева, Журн. общ. химии, 7, 1766, 1937.
9. M. Murphy a. Duggan, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 3347, 1949.
10. М. П. Ешевская, Журн. общ. химии, 7, 404, 1939.
11. А. Д. Степухович, А. Г. Финкель, Журн. физ. химии, 26, 1413, 1952.
12. Ч. Хиншельвуд, Кинетика химических реакций, Гостехтеорет, 1933.
13. А. Д. Степухович, Э. С. Швер, Журн. физ. химии, 27, 1013, 1953.

УРАВНЕНИЕ КРИВОЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ В АКТИВНОМ СЛОЕ ОБРАЗЦА ДЛЯ S^{35}

А. З. Кулишенко

Образцы, приготовляемые для исследования на интенсивность излучения, могут иметь различную толщину. Известно, что β-частицы сильно поглощаются веществом и интенсивность излучения после прохождения через вещество уменьшается с толщиной образца довольно быстро, особенно для мягкого β-излучения (S^{35}, C^{14}). Поэтому, если требуется сравнивать результаты измерения для образцов, содержащих различные количества вещества на единицу площади, то следует вносить поправки на поглощение в самом образце.

Для определения поправки на поглощение в активном слое необходимо построить калибровочную кривую, соответствующую данному излучению. Один из методов [1—3] построения этой калибровочной кривой состоит в том, что приготовляется набор образцов одной и той же удельной активности и площади, но различной толщины, начиная с минимальной (например, равной 0,05 полного пробега β-частиц данного спектра в веществе) и кончая максимальной толщиной, при которой β-излучение нижнего слоя целиком поглощается образцом. Максимальный пробег β-частиц в веществе может быть найден опытным путем или вычислен по проникающей способности в поглотителе при помощи эмпирических формул [4].

Результаты измерений наносятся на график рис. 1, где по оси абсцисс откладывается толщина образца в мг/см^2, по оси ординат — отношение I_x/I_0, где I_0 — интенсивность излучения при максимальной толщине образца, т. е. в слое «насыщения». Под этим понимают такой слой, при котором все излучение от нижней части образца полностью им поглощается. I_x — интенсивность излучения образца при данной его толщине x. Конечно, при этом приготовляемые образцы должны иметь по всей площади постоянную толщину, и активные молекулы должны равномерно распределяться по объему.

При помощи другого способа [2, 5] эти поправки можно получить непосредственно. Для этого приготовляется ряд образцов данного излучателя с одинаковой активностью, но содержащих различные количества материала носителя. Измеряя интенсивность излучения образцов и нанося данные измерения на график, можно непосредственно определять эффект поглощения в образце. Применимость этого метода ограничена в том отношении, что для каждой заданной величины активности имеется некоторое минимальное количество вещества, с которого приходится начинать измерение. Таким образом, в этом случае, в отличие от первого способа, невозможно определять активность, соответствующую нулевому значению поглощения в образце.

При помощи первого способа, в отличие от второго, можно легко находить поправки для очень малых толщин. Однако необходимо отметить, что оба способа не дают достаточно точных результатов при работе с малыми количествами вещества.

Если поправку на поглощение в толще образца экспериментально определить нельзя (хотя бы из-за отсутствия возможности приготовления нескольких образцов или невозможности произвести поправку на поглощение излучения в фильтрах, на которые наносятся образцы для радио-

измерения), то ее определяют теоретически [3]. Однако вводить поправки на поглощение излучения теоретическим путем довольно трудно. Чаще всего эти поправки вносят при помощи калибровочной кривой или из ее уравнения. В литературе известно [2, 6, 7] подобное решение вопроса. В частности, Швайцер и Уитни [2] дают уравнение калибровочной кривой в следующем виде:

$$\frac{I_x}{I_0} = 1 - e^{-bx/R}, \qquad (1)$$

где b — постоянная, равная 6, R — максимальный пробег β-частиц, определяемый по формуле:

$$R = \frac{E^{4/3}_{\text{макс}}}{150}.$$

Подставляя известные величины, получаем уравнение в конечном виде:

$$\frac{I_x}{I_0} = 1 - e^{-0,17x}. \qquad (2)$$

Как указывают авторы, точность данных, получаемых в результате подсчета по этой формуле, равна 2—5%. Однако с этим нельзя согласиться, так как точность данного уравнения значительно меньше. Ниже будет показана фактическая точность приведенного выше уравнения, а также уравнения, предлагаемого нами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применяя метод меченых атомов для изучения вопроса распределения серы в углях при коксовании, мы столкнулись с трудностями, когда выделенной из продуктов коксования серы в виде $BaSO_4$ было далеко не достаточно для получения образца с толщиной, равной толщине слоя «насыщения» (для S^{35} это соответствует 16 мг/см^2).

Поэтому нам казалось целесообразным математически обработать экспериментальную кривую (рис. 1), вывести зависимость истинной активности образца при условии отсутствия слоя «насыщения» и дать числовую таблицу поправок, по которой можно было бы непосредственно вносить поправку на поглощение, зная активность I_x данного образца при данной его толщине x, а также способ введения поправки на поглощение излучения самим фильтром.

Необходимо отметить, что до сих пор явлению поглощения излучения материалом фильтра не уделялось должного внимания, и какие-либо указания по этому вопросу в литературе отсутствуют. Поправки на поглощение излучения фильтром вводятся в тех случаях, когда приходится работать с образцами, в которых отсутствует слой «насыщения», а также при отсутствии калибровочных кривых, т. е. когда поправка вводится при помощи уравнения кривой. В этих случаях поглощение излучения фильтром неизбежно всегда, когда аппараты, применяемые для изготовления радиоактивных образцов, работают по принципу отсасывания осадка через фильтровальную бумагу. Так как фильтры имеют пористую структуру, то при отсасывании осадка частицы его глубоко проникают в толщу фильтра, вследствие чего происходит падение активности образца. Ниже будет показано, как велико влияние поглощения излучения фильтрами в зависимости от количества вещества.

Для построения калибровочной кривой по вышеупомянутому методу берется водный раствор стабильного сульфата натрия и «меченый» сульфат натрия, содержащий радиоактивную серу.

Для получения большого числа экспериментальных точек в начальной части кривой (рис. 1) необходимо вес образцов увеличивать по возрастаю-

щей степени, например первый образец — 0,5 мг/см², второй — 1 мг/см², третий — 2 мг/см² и т. д. Так как образцы из «меченого» сульфата бария получаются в виде осадков, то для их приготовления берутся соответствующие объемы водных растворов «меченого» сульфата натрия и хлористого бария с заданными концентрациями. Раствор «меченого» сульфата натрия необходимо, по возможности, брать разбавленным во избежание ошибок при отмеривании раствора для приготовления образцов.

В наших опытах применялся раствор с концентрацией 0,6 мг/мл сульфата натрия. Площадь приготовленных образцов была равной 2 см².

Во избежание влияния отражения от подкладки β-частиц материал подкладки выбирался с малым Z и образцы наносились на алюминиевую подкладку методом, описанным в [3].

В табл. 1 представлены количества «меченого» сульфата натрия для получения соответствующих количеств осадка сульфата бария в мг/см² и активность образцов последнего.

Таблица 1

Количество Na_2SO_4 в мг	Вес осадка $BaSO_4$ в мг/см²	Активность образцов в имп./мин.	$y = \frac{I_x}{I_0}$
0,6	0,5	1672	0,104
1,2	1,0	3306	0,205
2,4	2,0	5931	0,368
3,6	3,0	8032	0,499
4,8	4,0	9654	0,600
6,0	5,0	10887	0,676
8,4	7,0	12872	0,600
9,6	8,0	13520	0,840
16,8	14,0	15479	0,962
19,2	16,0	16040	0,997
30,0	25,0	16091	1,000
42,0	35,0	16085	1,000

Отложив в прямоугольной системе координат значения y и x, получаем кривую, представленную на рис. 1.

Известно [8,9], что кривые такого порядка описываются уравнением

$$y = ae^{bx} + c. \tag{3}$$

Постоянные a, b, c находят по экспериментальным данным методом средних. Для этого находят на кривой (рис. 1 или по табл. 2) три точки с абсциссами x_1, x_2 и $x_3 = {}^1/_2(x_1 + x_2)$ (x_1, x_2 — произвольны) и ординатами соответственно y_1, y_2 и y_3. Тогда свободный член c находят по уравнению

$$c = \frac{y_1 y_2 - y_3^2}{y_1 + y_2 - 2y_3},$$

который равен +1.

Подставляя значения x и y, взятые из табл. 1, свободного члена c в уравнение (3) и логарифмируя, получаем ряд логарифмических уравнений, число которых равно числу экспериментальных точек (см. табл. 1):

$$\lg(y_1 - c) = \lg a + bx_1 \lg e,$$
$$\lg(y_2 - c) = \lg a + bx_2 \lg e,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\lg(y_n - c) = \lg a + bx_n \lg e.$$

Решая эти уравнения, находим значения x и y.

Подставляя найденные значения a и b, которые соответственно равны —1 и 0,23 свободного члена c, в уравнение (3), получаем выражение для калибровочной кривой, представленной на рис. 1.

$$y = 1 - e^{-0,23x}. \tag{4}$$

Так как $y = \frac{I_x}{I_0}$, то конечный вид формулы для подсчета истинной активности будет иметь вид

$$\frac{I_x}{I_0} = 1 - e^{-0,23x}. \tag{5}$$

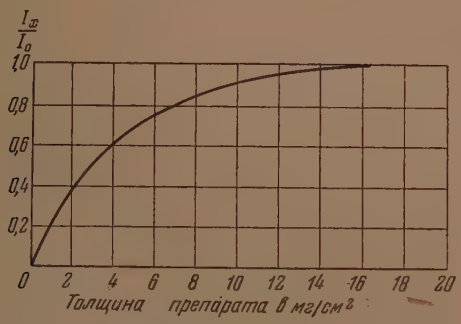


Рис. 1. Калибровочная кривая для зависимости изменяемой активности от толщины препарата

Чтобы проверить, какое из этих уравнений, (2) или (5), более соответствует действительности, воспользуемся известным [3] положением, согласно которому величина полупоглощающего слоя для S^{35} равна 3 мг/см². Это значит, что активность образца при этой толщине слоя должна быть в два раза меньше, чем в слое «насыщения», т. е. при подстановке значения $x = 3$ мг/см² в уравнения (2) и (5) левая часть уравнения должна быть равна 0,5.

В действительности по уравнению (2) получаем

$$\frac{I_x}{I_0} = 1 - e^{-0,17 \cdot 3} = 0,398, \quad \text{т. е. ошибка} - 20\%;$$

по уравнению (5)

$$\frac{I_x}{I_0} = 1 - e^{-0,23 \cdot 3} = 0,496, \quad \text{т. е. ошибка} - 0,4\%:$$

Аналогично проверяем точность уравнений для слоя «насыщения» при 16 мг/см² вещества.

В этом случае вышеуказанное отношение должно быть равно единице. В действительности по уравнению (2)

$$\frac{I_x}{I_0} = 1 - e^{-0,17 \cdot 16} = 0,94, \quad \text{т. е. ошибка} - 6\%;$$

по уравнению (5)

$$\frac{I_x}{I_0} = 1 - e^{-0,23 \cdot 16} = 0,98, \quad \text{т. е. ошибка} - 2\%.$$

Как видно из приведенных примеров, точность результатов, получаемых при пользовании уравнением (2) в средней части кривой, далеко недостаточна. Ход экспериментальной кривой наилучшим образом пере-

дается уравнением (5), выведенным нами. В пользу предложенного нами уравнения (5) говорят данные Брода [10], который дает значения коэффициентов ослабления* для различных β-излучателей. В частности, для S^{35} в виде $BaSO_4$ этот коэффициент равен 0,22.

Для более удобного пользования уравнением (5) нами составлена табл. 2 путем подстановки различных значений x. Пользование табл. 2 не представляет затруднений, так как для нахождения истинной активности образца в слое «насыщения» следует только умножить измеренную активность образца при определенной толщине слоя мг/см² на соответствующий коэффициент, взятый из этой таблицы.

Таблица 2

Толщина слоя образца в мг/см²	Отношение активности образца при данной толщине слоя к активности образца в слое «насыщения»	Поправочный коэффициент на истинную активность	Толщина слоя образца в мг/см²	Отношение активности образца при данной толщине слоя к активности образца в слое «насыщения»	Поправочный коэффициент на истинную активность
1,0	0,206	4,854	9,0	0,874	1,144
1,5	0,288	3,472	9,5	0,887	1,127
2,0	0,369	2,710	10,0	0,900	1,111
2,5	0,435	2,299	10,5	0,911	1,098
3,0	0,498	2,004	11,0	0,921	1,086
3,5	0,550	1,818	11,5	0,929	1,076
4,0	0,600	1,667	12,0	0,937	1,067
4,5	0,643	1,555	12,5	0,943	1,060
5,0	0,667	1,477	13,0	0,950	1,053
5,5	0,716	1,397	13,5	0,951	1,052
6,0	0,749	1,335	14,0	0,960	1,042
6,5	0,775	1,290	14,5	0,964	1,037
7,0	0,800	1,250	15,0	0,967	1,034
7,5	0,822	1,217	15,5	0,970	1,031
8,0	0,841	1,189	16,0	0,973	1,028
8,5	0,858	1,166			

Пример. Пусть мы измерили активность образца с толщиной слоя 8 мг/см², которая равна 1000 имп./мин. Этой толщине слоя в табл. 2 соответствует коэффициент $k = 1{,}184$, тогда активность данного образца в слое «насыщения» будет равна $1000 \cdot 1{,}184 = 1184$ имп./мин.

Однако при нанесении радиоактивных образцов малой толщины на фильтры того или иного качества необходимо учитывать поглощение β-излучения (имеется в виду β-излучение малой энергии) самим материалом фильтра.

Явления поглощения β-излучения материалом фильтра хорошо иллюстрируются кривыми, представленными на рис. 2, где кривая *I* построена по уравнению (5) и кривая *II* построена экспериментально, путем нанесения радиоактивных осадков $BaSO_4$ на фильтры «Синяя лента», обычно применяемые в лабораторных исследованиях как наиболее плотные. Как видно из рис. 2, явление поглощения β-излучения материалом фильтра при малых толщинах слоя сильно сказывается в начальной части кривой и уменьшается по мере достижения слоя «насыщения».

Данные, приведенные в табл. 3, наглядно иллюстрируют, как сильно сказывается влияние поглощения излучения материалом фильтра при

* Понятие «ослабление» употребляется в качестве термина, учитывающего влияние как поглощения, так и рассеяния.

малых количествах вещества. (Процент ошибок определялся по значениям ординат, см. рис. 2.)

Поэтому, чтобы иметь надежные результаты в работе, необходимо вводить поправку на поглощение излучения самими фильтрами. Это значит, что измеренную активность какого-либо образца, в котором отсутствует слой «насыщения», необходимо подвести до активности, которую он имел бы в случае отсутствия поглощения материалом фильтра, а затем исправленную активность необходимо привести к активности, отвечающей образцу в слое «насыщения».

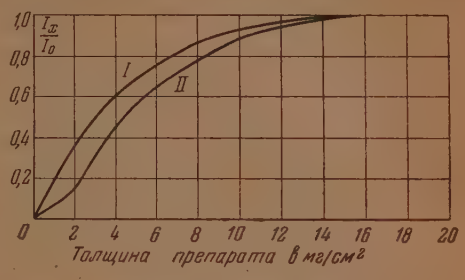


Рис. 2. Кривые для калибровки фильтров «Синяя лента». *I* — кривая построена при помощи уравнения (5); *II* — экспериментальная кривая

Приведем следующий пример: допустим, мы измерили активность образца, имеющего толщину активного слоя 3 мг/см², которая равна 300 имп./мин.

Как видно из рис. 2 (кривая *II*), активность данного образца не соответствует той активности, которую он имел бы, если бы не было поглощения в самом фильтре. Следовательно, по его активности необходимо найти ту активность, которую он должен иметь согласно калибровочной кривой (см. рис. 2, кривая *I*), построенной при помощи уравнения (5), а для этого нужно измеренную активность в 300 имп./мин. умножить на отношение ординаты кривой *I* к ординате кривой *II* при одном и том же значении абсциссы $x = 3$ мг/см², т. е.

$$\frac{0{,}5}{0{,}3} \cdot 300 = 500 \text{ имп./мин.}$$

Таблица 3

Толщина слоя образца в мг/см²	Значение ординат $y = I_x/I_0$ для образцов, нанесенных на алюминиевую подкладку	нанесенных на фильтры «Синяя лента»	Ошибка в %
1	0,20	0,08	60,0
3	0,50	0,30	40,0
5	0,68	0,56	17,5
7	0,81	0,71	12,3
9	0,89	0,83	7,4
11	0,93	0,91	2,1
13	0,97	0,95	2,06
15	0,98	0,97	1

После этого мы находим активность образца, отвечающую слою «насыщения» по формуле (5) или по табл. 2, беря коэффициент, соответствующий данной толщине слоя, и умножая его на приведенную активность

$$500 \cdot 2{,}004 = 1002 \text{ имп./мин.}$$

Однако нетрудно видеть из кривых рис. 2, что активность образца, отвечающую слою «насыщения», а также поправку на поглощение излу-

чения материалом фильтра можно определить одновременно при наличии лишь одной экспериментальной кривой *II*. Для этого необходимо измеренную активность образца при данной его толщине x разделить на значение соответствующей ординаты. Это вытекает из самого метода построения калибровочной кривой, а также из того, что кривые *I* и *II* (рис. 2) в слое «насыщения» совпадают. Так как $y = \frac{I_x}{I_0}$, то заниженному значению активности образца (поглощение излучения материалом фильтра) будет соответствовать меньшее значение y.

В приведенном выше примере образец с толщиной активного слоя 3 мг/см² имел активность в 300 имп./мин. Этой толщине слоя соответствует значение ординаты 0,3 (рис. 2, кривая *II*). Разделив измеренную активность на значение ординаты, будем иметь

$$300 \cdot 0{,}3 = 1000 \text{ имп. / мин.}$$

В заключение следует отметить, что в тех случаях, когда определяется активность образца, отвечающая слою «насыщения», по уравнениям кривой поглощения в активном слое, то введение поправки на поглощение излучения материалом фильтра является обязательным; наоборот, при наличии экспериментальной кривой, построенной путем нанесения радиоактивных образцов на фильтры любого качества,— введения этих поправок не требуется.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что известное из литературы уравнение кривой (2) поглощения излучения в активном слое образца дает ошибку до 20% в начальной части кривой, вместо 2—5%, указанных авторами.

2. Предложенное нами уравнение (5) дает ошибку в пределах 0,4—2% на всем участке кривой.

3. Установлено, что при нанесении радиоактивных образцов, в которых отсутствует слой «насыщения», на бумажные фильтры сильно сказывается влияние поглощения β-излучения материалом фильтра. Величина поглощения составляет 60—40% от фактической активности в начальной части кривой (1—3 мг/см²) и становится минимальной по мере достижения слоя «насыщения».

4. Показано, в каких случаях необходимо вводить поправки на поглощение излучения материалом фильтра.

5. Составленная табл. 2 при помощи уравнения (5) позволяет легко вносить поправку на истинную активность образца в тех случаях, когда отсутствует слой насыщения.

Украинский углехимический институт
Харьков

Поступила
2.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Векслер, Л. Грошев, Б. Исаев, Ионизационные методы исследования излучений, ГИТТЛ, 1950, стр. 395.
2. Г. Швайцер, И. Уитни, Техника применения радиоактивных индикаторов, ИИЛ, 1951, стр. 96.
3. Дж. Рейд, Получение и определение меченых атомов, ИИЛ, 1948, стр. 113.
4. К. К. Аглинцев, Дозиметрия ионизирующих излучений, ГИТТЛ, 1950, стр. 31.
5. H. Gotte, Angew. Chem., 4, 93, 1951.
6. P. E. Jankwich, T. H. Norris a. J. Auston, Anal. Chem., 7, 440, 1947.
7. W. E. Libby, Anal. Chem., 1, 1, 1947.
8. К. А. Семендяев, Эмпирические формулы, ГТТИ, 1933, стр. 28.
9. И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев, Справочник по математике, Гостехиздат, 1948, стр. 118, 525.
10. Э. Брода, Современное состояние радиохимии, ИИЛ, 1952, стр. 121.

О ТЕПЛОЕМКОСТИ ИОННО-АТОМНОВАЛЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Р. Л. Мюллер

Большое место в теории теплоемкости занимает квантово-статистическая зависимость этой величины от температуры. Теория Эйнштейна рассматривает термические колебания атомов в решетке как не зависимые друг от друга. Колебания всех атомов протекают всесторонне с одной нормальной частотой. Теории Эйнштейна и Дебая в своих исходных положениях ограничиваются рассмотрением простейших изотропных трехмерных решеток, содержащих атомы исключительно одного сорта. Борн и другие исследователи распространили расчеты теплоемкостей посредством функций Дебая и Эйнштейна на анизотропные тела, содержащие несколько типов атомов с решетками, включавшими группировки атомов в виде комплексов и молекул. Теплоемкости таких тел выражались в виде суммы трех членов дебаевской функции с различными значениями характерстических температур и суммы членов эйнштейновской функции, отвечающих собственным колебаниям атомов в отдельности. В научной литературе получил рапространение произвол при эмпирическом подборе формул для теплоемкостей твердого тела согласно квантовой теории. Подбирая по существу формально функции Дебая, дополняли их членами функции Эйнштейна со столькими характеристическими частотами, сколько требовалось для получения совпадения численного значения результирующего выражения с данными опыта. Здесь следует еще указать на исключительную гибкость экспоненциальных функций, обуславливающих сравнительно легкую подгонку значений их к опытным данным. Достаточно напомнить хотя бы о формальном методе вычисления теплоемкостей Нернста и Линдемана при помощи двух констант. При помощи же большего числа констант можно всегда достигнуть согласия между вычисленными и экспериментальными значениями теплоемкостей на определенном участке монотонного изменения температур.

Общим для всех квантово-статистических расчетов является необходимость знания численных значений характеристических температур или частот колебаний, в свою очередь, требующих предварительного экспериментального определения теплоемкостей. Предсказывать значение теплоемкости на основании одних данных химического состава и структуры соединений в твердом состоянии квантово-статистические теории обычно не в состоянии.

Экспериментально-теоретическая разработка квантово-статистического ресчета теплоемкостей твердых тел на основе данных инфракрасных спектров и комбинационного рассеяния сопряжена с большими, еще непреодоленными трудностями. Последние связаны с вопросами анализа низкочастотных спектров комбинационного рассеяния кристаллов и изучения далекой инфракрасной области спектра [1].

Подавляющая часть молярной теплоемкости многих химических соединений в газообразном состоянии при комнатной температуре приходится на слагаемые, получаемые от поступательного и вращательного движения молекул. Эти слагаемые рассчитываются классически согласно равному распределению энергии по степеням свободы. Значительно меньшая составляющая часть теплоемкости обусловлена колебаниями и притом в основном низкочастотными [1].

Аналогично подавляющая часть молярной теплоемкости химического соединения в твердом состоянии в обычных условиях должна приходиться на составляющие теплоемкости, обусловленные колебаниями с низкими частотами. Вследствие тесного сближения в твердой фазе огромного числа частиц при значительном всестороннем силовом взаимодействии их переход вещества от газообразного к твердому состоянию при достаточно низкой температуре сопровождается практически полным исчезновением в нем поступательного и свободного вращательного движения частиц и групп их и появлением взамен этих движений низкочастотных колебаний частиц и групп их, включая сюда акустические частоты. Эти колебания у твердых тел значительно ниже обычно наблюдаемых у газообразных молекул и могут при комнатной температуре не только легче реализовать-

ся, но и подчиняться условию равного распределения термической энергии по степеням свободы.

Равное распределение может быть достигнуто при условии, что волновое число соответствующих колебаний удовлетворяет требованию:

$$\tilde{\nu} \leqslant \frac{kT}{hc}. \tag{1}$$

При 300° К это соответствует $\tilde{\nu} \leqslant 208$ см$^{-1}$ или длине волны $\lambda \geqslant 48$ μ. Действительно, кварц дает в инфракрасной части спектра и при комбинационном рассеянии длины волн 48—80 μ [2]. У твердых тел наблюдались остаточные лучи Рубенса с длинами волн до 300 μ [3].

Как будет показано ниже, в твердом теле возможно достаточно резкое разграничение двух групп степеней свободы с частотами: 1) $\nu \leqslant kT/h$, участвующими в равном распределении, и 2) $\nu \geqslant kT/h$, выключенными из распределения термической энергии.

Такой приближенный способ рассмотрения распределения энергии не является новым и допускается, например, применительно к внутренним колебаниям молекул [4].

В случае отсутствия достаточно определенного разграничения степеней свободы по частотам и преобладания промежуточных частот такой приближенный расчет становится уже невозможным. Проверка на конкретном экспериментальном материале должна показать степень закономерности такого рода грубого приближения при расчете теплоемкостей и область его применения.

В случае достаточно резкого разграничения частот расчет сводится к вычислению величины классической составляющей теплоемкости при постоянном объеме, которая согласно элементарному выражению равняется

$$C_{\text{к}}^{0} = nR \text{ кал / моль градус}, \tag{2}$$

где $C_{\text{к}}^{0}$ — классическая составляющая молярной теплоемкости твердого тела при постоянном объеме; n — число низкочастотных «классических» степеней свободы «молекулы» твердого тела (истинной или условной молекулы, соответствующей простейшей химической формуле соединения); $R = 1{,}987$ кал/моль градус.

Число возбуждаемых колебательных степеней свободы определяется по разности

$$n = n_0 - P,$$

где n_0— общее число степеней свободы; P — число «замороженных» колебательных степеней свободы. Если отвечающая химической формуле структурная единица твердого тела состоит из N атомов, то $n_0 = 3N$ и $n = 3N - P$. Классическая молекулярная теплоемкость при постоянном объеме (2) будет теперь равна

$$C_{\text{к}}^{0} = R\,(3N - P) \text{ кал / моль градус}. \tag{3}$$

Классическая атомарная теплоемкость при постоянном объеме равна $3R = 5{,}96$ кал/моль градус, а при постоянном давлении приблизительно 6,4 кал/моль градус [4].

Таким образом согласно (3) классическая молярная теплоемкость при постоянном давлении должна быть близкой к значению

$$C_{\text{к}} \approx \frac{6{,}4}{3}(3N - P) \approx 2{,}1\,(3N - P) \text{ кал / моль градус}. \tag{4}$$

С теоретической точки зрения это выражение может давать значения с погрешностями $\sim 5\%$.

Просматривая теплоемкости твердых тел при комнатной температуре, можно заметить, что средняя атомарная теплоемкость типичных металлических и ионных соединений выше, чем у соединений с явно гомеополярными связями или содержащих координационно-валентные группировки.

Ионные и ковалентные связи энергетически не различимы. Но квазиупругие силы, возникающие при изменении растояния между ионами, при прочих равных условиях несомненно меньше, чем между ковалентно или координационно связанными атомами. Естественно поэтому повышенное значение колебательного кванта энергии у ковалентно связанных атомов сравнительно с колебательным квантом у ионов, связанных кулоновскими или металлическими силами взаимодействия. Согласно данным молекулярной спектроскопии, возникающие при изменении углов между валентными связями квазиупругие силы значительно меньше квазиупругих сил, отвечающих изменению длин валентных связей [1].

Таким образом можно считать, что при прочих равных условиях частоты валентных колебаний будут значительно выше частот деформационных колебаний, а также выше частот колебаний ионов в ионных и металлических решетках. С большой долей вероятности можно ожидать, что в первую очередь замораживанию будут подвергаться степени свободы колебаний атомов, связанных между собой валентной связью (ковалентной и координационно-валентной).

Известно, что лишь немногие химические связи являются чисто ионными или чисто ковалентными. Согласно установившемуся в настоящее время в квантовой химии взгляду встречаются преимущественно смешанные связи [5]. Возникают трудности также с разграничением валентных и деформационных частот, ибо частоты могут быть частично валентными и частично деформационными, т. е. сложными. Все это не исключает, однако, существования значительных групп химических соединений, у которых в твердом состоянии выделяются определенные валентные связи по высокому значению колебательных частот, сравнительно с частотами всякого другого вида колебаний.

Как было уже отмечено, жесткая связь между парой атомов при низких температурах должна быть обусловлена повышенным квазиупругим коэффициентом, предопределяющим высокую частоту валентного колебания. Наиболее высокие квазиупругие коэффициенты следует ожидать у более тесно связанных ядер, т. е. у атомов с наименьшими радиусами. Пониженная масса у атомов также предопределяет повышенную частоту колебаний. Следует ожидать возрастания жесткости связи при увеличении валентности атомов (уменьшение ионного характера связи) и увеличений числа валентных связей (рост сил взаимодействия и торможения движения в сложном каркасоподобном переплете валентных связей).

В рамках периодической системы элементов Д. И. Менделеева это означает, что жесткие валентные связи при пониженной температуре следует ожидать прежде всего у атомов элементов первых периодов системы (за исключением щелочных металлов), а также у четвертой группы элементов и смежных с последними. Исключительное положение должны занимать элементы первого — второго периодов и элементы высших валентностей. Жесткость связей и с ней замораживание валентных колебаний должны резче проявляться при взаимодействии атомов второго периода друг с другом, нежели при взаимодействии тех же атомов с атомами третьего периода, и т. д.

Маловероятно существование простых ионов с высоким зарядом в обычных условиях. Поэтому можно предполагать практически координационно-валентные связи (хотя бы в результате значительной поляризации) у трех-, четырех- и высших валентностей атомов. Б. Ф. Ормонт считает в соответствующих соединениях характер связи весьма далеким от чисто ионного [5].

Наклонность к образованию жестких связей следует ожидать у трех-, четырех- и высших валентностей атомов с наиболее легкими атомами элементов второго периода. Таким образом сюда в первую очередь должны быть отнесены атомы элементов: бериллия, бора, углерода, азота, кислорода, алюминия, кремния, фосфора, а также, быть может, фтора, магния титана, германия и некоторых других элементов.

Атомы водорода, ковалентно связанные с другими атомами, собственных колебательных частот при обычных условиях не имеют (как валентных, так и деформационных). Такие молекулы и ионы, как NH_4^+, $\overleftarrow{N}H_3$, $\overleftarrow{O}H_2$ и OH^-, колеблются как целое и внутренних колебательных степеней свободы не имеют при обычной температуре. При этом иону NH_4^+, помимо трех степеней свободы линейного колебания, принадлежат еще три степени свободы вращательного клебания. Парциальная молярная теплоемкость иона аммония будет в согласии с ранее сказанным равна 12,6 кал/моль градус (6 степеней свободы линейного и вращательного колебания). Ион аммония имеет шаровую симметрию и потому специфически направленных сил взаимодействия с соседними ионами у него не приходится ожидать. Этим обусловлена у него свобода всестороннего крутильного колебания.

Резко выраженные полярные молекулы аммиака и воды ориентированы и связаны ионами в кристаллосольватах. В данном случае повышенных квазиупругих сил следует ожидать в результате возникновения связей ионы — диполь. Полагая при этом замораживание при обычной температуре двух степеней свободы линейного колебательного движения, получаем снижение парциальной молярной теплоемкости этих молекул до 8,4 кал/моль градус.

В связи с этим интересно остановиться на теплоемкости льда при 0° С. По данным [7] $C_э = 9$ кал/моль градус. Имеется указание на то, что форма и высокий дипольный момент молекул воды мешает их свободному вращению в жидком состоянии [1]. Надо думать, что в твердом состоянии даже крутильные колебания будут сильно заторможены полярными силами. Замороженными в первую очередь должны быть две степени свободы крутильного колебания с осями, перпендикулярными к полярной оси молекулы. Свободно должно возбуждаться крутильное колебание вокруг полярной оси молекулы. Таким образом из шести колебательных степеней свободы у молекулы льда сохраняются четыре, которым и отвечает $C_к = 8{,}4$. Это значение неплохо согласуется с вышеприведенным экспериментальным.

Ниже рассмотрены теплоемкости ряда неорганических соединений при 300° К, имеющихся в справочнике [6]. Аналитические выражения зависимости теплоемкостей от температуры были пересчитаны для 300° К. Преимущественно в разделе органических соединений приводятся некоторые данные примерно при той же температуре из справочника [7] (эти значения даны со звездочкой *). Далее привлечены некоторые значения экспериментальных теплоемкостей из работы Н. А. Ландия [8] (обозначены двумя звездочками**). Наконец использовано несколько значений из Справочника химика [9] (три звездочки ***). Экспериментальные значения обозначаются $C_э$.

Известны теплоемкости более 50 галогенидов различных металлов [6]. Молярные теплоемкости их практически соответствуют $C_к = 6{,}3\ N$, т. е. они характеризуются отсутствием у них замороженных степеней свободы колебательного движения при наличии разнообразных кристаллических структур. Это согласуется с фактом их типично ионного построения. Лишь фтористые соединения лития, натрия, калия, бериллия, магния, кальция и хлористый алюминий имеют теплоемкости, заниженные на 7—25% относительно значения, отвечающего классическому равному распределению. При этом существенную роль играют и низкая масса фтора и поляризующее действие многовалентных металлических ионов.

Жесткие связи отмечаются у водородных атомов солей аммония и у гидроокисей. Наблюдаемая при этом близость вычисленных значений теплоемкостей с экспериментально измеренными иллюстрируется табл. 1. В согласии с вышеизложенным иону аммония приписывается теплоемкость 12,6 кал и гидроксильному иону 6,3 кал.

Согласно рентгенографическим данным соединения, содержащие комплексные ионы, характеризуются наличием групп атомов в виде изоли-

Таблица 1

Соединение	$C_э$	$C_к$	Соединение	$C_э$	$C_к$
$[NH_4^+]Cl^-$	20,8	18,9	$Mg(OH)_2$	18,5	18,9
$[NH_4^+]Br^-$	22,8	18,9	$Ca(OH)_2$	18,7	18,9
$[NH_4^+]J^-$	17,8	18,9	$Fe(OH)_3$	23,9	25,2
$NH_4Cl2PbBr_2$	53,1	56,7	$Al(OH)_3$	24,4	25,2
$Zn(OH)_2$	18,2	18,9			

рованных структурных узлов. Последние имеют избыточные заряды и как комплексные ионы электростатически взаимодействуют с металлическими ионами решетки. Поэтому на первый взгляд нет основания ожидать замораживания степеней свободы колебательного движения металлических и комплексных ионов, рассматриваемых как целые большие частицы. Иначе обстоит дело с внутренними степенями свободы колебаний атомов, образующих такие комплексные ионы: тригонально или тетраэдрически координированные атомы связаны координационно-валентными связями с центральным атомом. Если координирующиеся атомы принадлежат элементам второго периода системы Менделеева, а центральный — элементу второго — четвертого периодов с валентностью не ниже трех, то такие связи при обычных условиях являются жесткими, и соответствующее им число степеней свободы у атомов комплексного иона будет замороженным. Такими комплексными ионами (ацидокомплексами) являются

$$[SO_4]^{2-},\quad [S_2O_3]^{2-},\quad [CrO_4]^{2-},\quad [ClO_4]^-,$$

$$[MnO_4]^-,\quad [SiO_4]^{4-},\quad [PO_4]^{3-},\quad [AsO_4]^{3-},$$

с числом замороженных связей $P = 4$ каждый;

$$[P_2O_7]^{4-},\quad [Cr_2O_7]^{2-}\ \text{с}\ P = 8;$$

$$[CO_3]^{2-},\quad [NO_3]^-,\quad [PO_3]^-,\quad [ClO_3]^-\ \text{с}\ P = 3;$$

$[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с $P = 12$ (имеются в виду шесть пар координационно-валентных связей Fe — C — N).

Молярные теплоемкости ацидокомплексов зависят от числа и природы металлических ионов во внешней сфере. При этом заметную роль может играть также поляризационное взаимодействие последних с комплексным ионом. Это взаимодействие в пределе переходит в координационно-валентную связь и обуславливает дополнительные жесткие связи. В результате возможно получение разнообразных типов комплексных соединений, у которых металлические ионы M во внешней сфере могут иметь связи с ацидокомплексными образованиями как чисто ионного (i), так и координационно-валентного (k) характера; понятно, должны наблюдаться также и все формы промежуточных поляризационных связей.

Исходя из таких представлений, составлена табл. 2 расчетных значений теплоемкостей $C_к$ для различных типов соединений с указанием возможного числа P жестких связей в предельных случаях взаимодействия металлических ионов с комплексными,— чисто ионного (i) и координационно-валентного (k). Сопоставление таких расчетных значений теплоемкостей ($C_к$) с экспериментальными ($C_э$) дано в табл. 3 и 4. Это сопоставление говорит в пользу высказанных выше соображений. При этом отмечаются некоторые особенности, на которых следует кратко остановиться.

У ряда соединений типа I отмечается поляризационная связь между металлическим и комплексным ионами. Такая связь, видимо, усиливается

Таблица 2

Тип	Простейшая химическая формула	Связь у металлических ионов М					
		Ионная (i)			Координацинно-валентная (k)		
		Структурная формула	P	$C_к$	Структурная формула	P	$C_к$
I	MEO_4	$M^{n+}[EO_4]^{n-}$	4	29,4	$>M<[EO_4]$	8	21,0
I—1	$MEO_4 \cdot H_2O$		4	37,8		8	29,4
I—2	$MEO_4 \cdot 2H_2O$		4	46,2		8	37,8
I—3	$MEO_4 \cdot \frac{8}{}H_2O$		4	51,8		8	43,4
I—4	$MEO_4 \cdot 4H_2O$		4	63,0		8	54,6
I—5	$MEO_4 \cdot 5H_2O$		4	71,4		8	63,0
I—6	$MEO_4 \cdot 6H_2O$		4	79,8		8	71,4
I—7	$MEO_4 \cdot 7H_2O$		4	88,2		8	79,8
II	M_2EO_4	$2M^{n+}[EO_4]^{2n-}$	4	35,7	$>M<[EO_4]>M<$	12	18,9
II—1	$M_2EO_4 \cdot 7H_2O$		4	94,5		12	77,7
II—2	$M_2EO_4 \cdot 12H_2O$		4	136,5		12	119,7
II—3	$(NH_4)_2EO_4$	$2[NH_4]^+[EO_4]^{--}$	4	48,3		—	—
III	$M_2(EO_4)_3$	$2M^{3+}3[EO_4]^{--}$	12	81,9	$>M<3[EO_4]>M<$	20	65,1
III—1	$M_2(EO_4)_3 \cdot 5H_2O$		12	123,9		20	107,1
III—2	$M_2(EO_4)_3 \cdot 8H_2O$		12	149,1		20	132,3
III—3	$M_2(EO_4)_3 \cdot 9H_2O$		12	157,5		20	140,7
III—4	$M_2(EO_4)_3 \cdot 18H_2O$		12	233,1		20	216,3
I—II	$M_2'EO_4 \cdot M''EO_4 \cdot 6H_2O$		8	115,5		20	90,3
II—III	$M_2'EO_4 \cdot M_2''(EO_4)_3 \cdot 24H_2O$		16	318,2		32	286,6
II—III	$M'M''(EO_4)_2$		8	58,8		16	42,0
IV	M_4EO_4	$4M^{+}[EO_4]^{4-}$	4	48,3		—	—
V	M_3EO_4	$3M^{+}[EO_4]^{3-}$	4	42,0		—	—
VI	$M_3(EO_4)_2$	$3M^{++} \cdot 2[EO_4]^{3-}$	8	65,1		—	—
VII	$M(EO_4)_2$	$M^{4+} \cdot 2[EO_4]^{2-}$	8	52,5	$>M<2[EO_4]$	12	44,1
VIII	$M_2E_2O_7$	$2M^{+} \cdot [E_2O_7]^{2-}$	8	52,5		—	—

Таблица 2 (продолжение)

Тип	Простейшая химическая формула	Связь у металлических ионов М					
		Ионная (*i*)			Координационно-валентная (*k*)		
		Структурная формула	*P*	$C_к$	Структурная формула	*P*	$C_к$
IX	$M_4E_2O_7$	$4M^{+}[E_2O_7]^{4-}$	8	65,1		—	—
X	MEO_3	$M^{n+}[EO_3]^{n-}$	3	25,2	$>M<[EO_3]$	7	16,9
X—1	NH_4EO_3	$[NH_4]^{+}[EO_3]^{-}$	3	31,5		—	—
XI	M_2EO_3	$2M^{+}[EO_3]^{--}$	3	31,5	$-M-[EO_3]-M-$	7	23,1
XII	$M(EO_3)_2$	$M^{++}\cdot 2[EO_3]^{-}$	6	44,1	$>M<2[EO_3]$	10	35,7

у ионов с меньшими радиусами и большими поляризующими способностями. Эта же связь ослабевает при увеличении поляризующей способности комплексообразующего иона или при появлении в комплексном ионе протонов. Связь металлического иона с комплексным становится чисто ионной при гидратировании ионов. Об этом говорят данные соединений типов от (I—1) до (I—7). Аналогичные наблюдения можно сделать у соединений типа II. Кстати, можно указать, что у ортосиликата бериллия структурно действительно должна иметь место координационно-валентная связь иона бериллия с кислородными атомами [5].

Поляризационная связь отмечается у сульфатов трехвалентных металлов (тип III), которая исчезает при гидратации и при возрастании поляризующей способности комплексообразующего иона (типы IV—IX). Аналогичные соотношения можно подметить у соединений типов X—XII в табл. 3 и у цианидов в табл. 4.

У силикатов, повидимому, отмечается поляризационная связь у магния, исчезающая у других катионов. У алюмокремнекислых соединений алюминий имеет три валентные связи. У алюмосиликатов же при большом содержании типично основных окислов алюминий приобретает четвертую жесткую координационную связь с соседними кислородными ионами. То же имеет место у боратов. Рентгенографические работы Биске и Уоррона [10] показали, что в борных стеклах при введении в них щелочных окислов наблюдается переход от тригональной координации кислородных атомов к тетраэдрической. По моему мнению, у атомов бора при этом образуются четыре координационно-валентных жестких связи с окружающими их кислородными атомами при кулоновском взаимодействии электропроводящих катионов с эффективно отрицательно заряженными центральными узловыми атомами бора [11]:

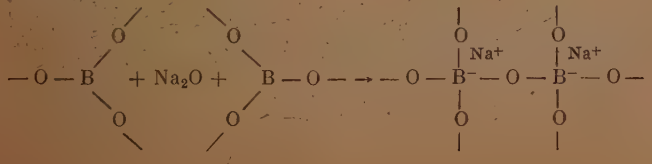


Таблица 3

Тип	Соединение	$C_э$	$C_к$		Тип	Соединение	$C_э$	$C_к$	
			i	k				i	k
I	$BeSO_4$	21,4	29,4	21,0	III-1	$Cl_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	131,6	123,9	—
	$MgSO_4$	23,1	29,4	21,0	III-2	$Er_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	138,8	149,1	—
	$CaSO_4$	23,8	29,4	21,0		$Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	139,9	149,1	—
	$CdSO_4$ **	24	29,4	21,0		$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	137,7	149,1	—
	$FeSO_4$ **	24	29,4	21,0	III-3	$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	152	157,5	—
	$BaSO_4$	25,6	29,4	21,0	III-4	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	235	233,1	—
	$CsClO_4$	25,9	29,4	21,0	I-II	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	106	115,5	—
	$SrSO_4$	26,2	29,4	21,0		$K_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$	107	115,5	—
	$KClO_4$	26,3	29,4	21,0		$K_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	120	115,5	—
	$PbSO_4$	26,4	29,4	21,0	II-III	$K_3SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 24H_2O$	352	318,2	—
	$ZnSiO_4$	26,7	29,4	21,0		$K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 24H_2O$	324	318,2	—
	$CuSO_4$	27	29,4	21,0	II-III	$KAl(SO_4)_2$	46,1	58,8	42,0
	$MnSO_4$	27,5	29,4	21,0	IV	Na_4SiO_4	43,8	48,3	—
	$CaWO_4$	27,9	29,4	21,0	V	Ag_3PO_4 **	38,6	42,0	—
	$ZnSO_4$	28	29,4	21,0	VI	$Ca_3(PO_4)_2$ **	54,5	65,1	—
	$FeCrO_4$	28	29,4	21,0		$Pb_3(PO_4)_2$ *	63	65,1	—
	$KMnO_4$	28	29,4	21,0		То же	61,3	65,1	—
	KH_2PO_4	28,3	29,4	21,0		$Pb_3(AsO_4)_2$ **	65,5	65,1	—
	PbS_2O_3	29	29,4	21,0	VII	$Th(SO_4)_2$ **	42,4	52,5	44,1
	$PbCrO_4$	29,1	29,4	21,0	VIII	$K_2Cr_2O_7$	55,1	52,5	—
	$KHSO_4$	30	29,4	21,0		$Pb_2P_2O_7$	48,3	52,5	—
	$^1/_5(3MnWO_4 \cdot 2FeWO_4)$	30	29,4	21,0	IX	$Na_4P_2O_7$	60,7	65,1	—
	$PbMoO_4$	30,4	29,4	21,0		$K_4P_2O_7$	63,1	65,1	—
	KH_2AsO_4	32	29,4	21,0	X	$MgCO_3$	16,9	25,2	16,9
I-1	$CuSO_4 \cdot H_2O$	31,3	37,8	29,4		$ZnCO_3$ **	19,1	25,2	16,9
	$MgSO_4 \cdot H_2O$	33	37,8	29,4		$MnCO_3$	19,6	25,2	16,9
	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	34,7	37,8	29,4		$FeCO_3$ **	19,6	25,2	16,9
I-2	$CuS_4O \cdot 2H_2O$	46,8	46,2	—		$CaCO_3$	19,8	25,2	16,9
I-3	$CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$	51,3	51,8	—		$LiNO_3$	20	25,2	16,9
I-4	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	63,6	63,0	—		$^1/_2MgCa(CO_3)_2$	20,1	25,2	16,9
I-5	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	67,2	71,4	63,0		$PbCO_3$ **	20,9	25,2	16,9
	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	78	71,4	63,0		$SrCO_3$	21,8	25,2	16,9
I-6	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	80	79,8	—		$CaSO_3$	21,9	25,2	16,9
	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	80,8	79,8	—		$NaNO_3$	22	25,2	16,9

Таблица 3 (продолжение)

Тип	Соединение	$C_э$	$C_к$		Тип	Соединение	$C_э$	$C_к$	
			i	k				i	k
	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	82	79,8	—		$MgTiO_3$ **	22	25,2	16,9
I-7	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	89	88,2	—		$NaPO_3$	22,1	25,2	16,9
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	96	88,2	—		KNO_3	22,3	25,2	16,9
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	100,2	88,2	—		$BaCO_3$	22,8	25,2	16,9
II	Be_2SiO_4 **	22,8	35,7	18,9		$CaTiO_3$ **	23,3	25,2	16,9
	Mg_2SiO_4 **	23,1	35,7	18,9		$TlNO_3$ **	23,4	25,2	16,9
	Ag_2SiO_4 **	31,4	35,7	18,9		$NaClO_3$	23,5	25,2	16,9
	Hg_2SiO_4 **	31,6	35,7	18,9		$AgNO_3$ **	23,6	25,2	16,9
	Fe_2SiO_4 **	31,7	35,7	18,9		$FeTiO_3$ **	23,8	25,2	16,9
	Na_2SO_4	32,8	35,7	18,9		$AgJO_3$ **	24,6	25,2	16,9
	K_2SO_4	33,1	35,7	18,9		$RbClO_3$ **	24,7	25,2	16,9
	Ag_2CrO_4	34	35,7	18,9		$KBrO_3$ **	25,1	25,2	16,9
	$Na_2S_2O_3$	34,9	35,7	18,9		$KAsO_3$	25,3	25,2	16,9
	K_2CrO_4	35,9	35,7	18,9		KJO_3 **	25,4	25,2	16,9
	$K_2S_2O_3$	37	35,7	18,9		$KClO_3$	25,7	25,2	16,9
II-1	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	86,6	94,5	77,7	X-I	NH_4NO_3	31,8	31,5	—
	То же *	96	94,5	77,7	XI	Li_2CO_3 **	23,3	31,5	23,1
II-2	$Na_2HPO_4 : 12H_2O$	133,4	136,5	—		Ag_2CO_3 **	26,8	31,5	23,1
II-3	$(NH_4)_2SO_4$	51,6	47,1	—		Rb_2CO_3	28,4	31,5	23,1
	То же *	44				Na_2SO_3 **	28,7	31,5	23,1
III	$Sc_2(SO_4)_3$	62,0	81,9	65,1		Na_2CO_3	28,9	31,5	23,1
	$Ga_2(SO_4)_3$	62,4	81,9	65,1		K_2CO_3	29,9	31,5	23,1
	$Y_2(SO_4)_3$	63,2	81,9	65,1		Na_2TiO_3 **	31,4	31,5	23,1
	$Al_2(SO_4)_3$	63,5	81,9	65,1	XII	$Mg(NO_3)_2$ **	33,9	44,1	35,7
	$Er_2(SO_4)_3$	64,8	81,9	65,1		$Ca(NO_3)_2$ **	35,8	44,1	35,7
	$Yb_2(SO_4)_3$	66,0	81,9	65,1		$Pb(NO_3)_2$	36,4	44,1	35,7
	$In_2(SO_4)_3$	66,8	81,9	65,1		$Sr(NO_3)_2$	38,3	44,1	35,7
	$Fe_2(SO_4)_3$	68,2	81,9	65,1		$Ca(PO_3)_2$	39,5	44,1	35,7
	$Ce_2(SO_4)_3$ *	68,4	81,9	65,1		$Ba(NO_3)_2$	39,8	44,1	35,7
	$La_2(SO_4)_3$ **	68,9	81,9	65,1	XII-1	$Ba(ClO_3)H_2O$	51	52,6	—
	$Cr_2(SO_4)_3$ ***	69,4	81,9	65,1	XII-2	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ *	102±5	94,5	—
	$La_2(MoO_4)_3$	86	81,9	65,1		$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ *			
	$Cl_2(MoO_4)_3$	96	81,9	65,1		$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ *			

В таком случае в присутствии солеобразующих окислов металлов в борнокислых и алюминиевокислых системах должно возрасти число ковалентных связей соответственно числу возникающих четырехвалентных узлов атомов бора и алюминия. Число последних должно быть равно числу электровалентностей, имеющихся у катионов металлов в соединении. Решающее значение для теплоемкостей играет химическое строение соединения в твердом состоянии. Последнее, как показывают данные табл. 4 для силикатов и алюмосиликатов, мало меняется с переходом от аморфного к различным кристаллическим структурам. Поэтому выводы из наблюдения Биске и Уоррена [10] над стеклами могут быть распространены на кристаллические вещества.

Кристаллические решетки силикатов и алюмосиликатов не содержат обязательно молекул или комплексных ионов с ограниченным числом атомов. Это не мешает этим соединениям быть гетеродесмическими, неоднородными по типу связей системами. Наряду с ионно-связанными составными частями они имеют типично ковалентно-связанные многоатомные структуры в виде цепей, лент, слоев и пространственных сеток. Подсчет у содержащих типичные основные окислы алюмосиликатов числа жестких связей между атомами не представляет особых трудностей. Это число отвечает числу валентных связей между атомами второго периода и атомами кремния и алюминия. Допущение существования жестких валентных связей у магния, так же как у бериллия с кислородом, является спорным, но наличие поляризационной связи у магния, повидимому, подтверждается.

Многоатомные пространственные структуры жестко связанных между собой атомов часто несут отрицательные заряды и взаимодействуют с электроположительными катионами в решетке. Независимо от кристаллической структуры, число жестких связей может однозначно определяться суммой произведений чисел атомов бора, кремния и алюминия на их валентности:

$$= 4N_{\mathrm{Si}} + 3N_{\mathrm{Al}}{}^{\mathrm{III}} + 4N_{\mathrm{Al}}{}^{\mathrm{IV}} + 3N_{B}{}^{\mathrm{III}} + 4N_{B}{}^{\mathrm{IV}}. \qquad (5)$$

Кислородные атомы являются в таких случаях либо промежуточными, либо конечными звеньями. Новых связей (если не считать поляризационных с магнием) сверх числа P кислородные атомы не образуют, но обеспечивают, как правило, реализацию всех P жестких связей согласно выражению (5).

Таким образом производился подсчет числа замороженных степеней свободы у боралюмосиликатов. При этом нетрудно убедиться в том, что число жестких связей Si — O будет неизменно равно $P = 4N_{\mathrm{Si}}$ во всех случаях различных структур кремнекислых скелетов, как, например, линейных $[SiO_3]_n$, ленточных $[Si_4O_{11}]_n$, слоистых $[Si_2O_5]_n$ и тетраэдрических — пространственно-трехмерных $[SiO_{4/2}]_n$.

В этом отношении данные табл. 4 имеют особый интерес, ибо они дают возможность с определенностью установить несущественную роль в подобных случаях геометрических особенностей кристаллической решетки и даже самого факта кристаллического строения вещества. Для теплоемкости является существенным химическое строение вещества в твердом состоянии и в первую очередь распределение ковалентных и координационно-валентных связей у легких атомов.

Теплоемкости своеобразных, сложных по структуре шпинелей свидетельствуют, согласно данным табл. 4, в пользу перехода от химической структуры $M^{II}[E^{IV}O_{4/2}]_2$ с $P = 8$ у алюминатов к структуре $M^{II}[E^{III}O_2]_2$ с $P = 4$ у ферритов; хромиты являются переходными. У бериллия в алюминате намечается поляризационная связь.

Вышеизложенные принципы могут быть без труда распространены на теплоемкости органических соединений. В основе химического строения последних лежит теория химических связей А. М. Бутлерова, которая по существу и применялась выше при рассмотрении координационно-валент-

Таблица 4

Соединение	$C_э$	i		k	
		P	$C_к$	P	$C_к$
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	119	9	113,4	—	—
$AgNO_2$	19,2	2	21	—	—
$Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$	39	3	44,1	5	39,9
$Hg(CN)_2$	25	2	27,3	—	—
$2KCN \cdot Zn(CN)_2$	57,4	4	60,1	—	—
$K_4[Fe(CN)_6]$	80,1	12	81,9	—	—
$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	114,5	12	107,1	—	—
$K_3[Fe(CN)_6]$ (П. Н. Павлов)	76,4	12	75,6	—	—
$K_3[Co(CN)_6]$	75,4	12	75,6	—	—
$MgSiO_3$ пироксен	19,6	4	23,1	6	18,9
То же амфибол	19,4	4	23,1	6	18,9
» » клиноэкстатит	18,6	4	23,1	6	18,9
» » стекло	19,6	4	23,1	6	18,9
$CaSiO_3$ волластонит	20,3	4	23,1	6	18,9
То же псевдоволластонит	21,3	4	23,1	6	18,9
» » стекло	21,6	4	23,1	6	18,9
$^1/_2(CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2)$					
То же диопсид	19,8	4	23,1	6	18,9
» » стекло	20,1	4	23,1	6	18,9
$MnSiO_3$ **	20,7	4	23,1	6	18,9
$PbSiO_3$ **	22,4	4	23,1	6	18,9
Na_2SiO_3 **	26,7	4	29,4	—	—
Ag_2SiO_3 **	30,4	4	29,4	—	—
$Na_2Si_2O_5$ **	37,4	8	39,9	—	—
$Ca_3(AlO_3)_2$	50,5	8	52,5	—	—
То же **	53,5	8	52,5	—	—
Al_2SiO_5 дистен	29,6	10	29,4	—	—
То же **	30,4	10	29,4	—	—
$Al_6Si_2O_{13}$ муллит **	79,4	26	77,7	—	—
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	53,6	11	52,5	—	—
$CaOAl_2O_32SiO$ анортит	50,5	14	52,5	—	—
То же стекло	49,7	14	52,5	—	—
$NaAlSi_3O_8$ альбит	48,7	15	50,4	—	—
То же стекло	49,4	15	50,4	—	—
$KAlSi_3O_8$ ортоклаз	45,9	15	50,4	—	—
То же стекло	46,3	15	50,4	—	—
» » микроклин	49,5	15	50,4	—	—
» » стеклообр.	50,9	15	50,4	—	—

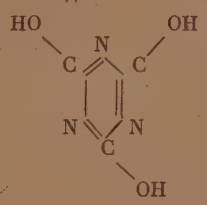
Таблица 4 (продолжение)

Соединение	$C_э$	i		k	
		P	$C_к$	P	$C_к$
$LiAlSi_4O_{10}$ петалит *	62	19	61	—	—
$BeAl_2Si_2O_8$ берилл *	51	14	52	—	—
$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ гернет *	87	18	88	—	—
$Li_2(AlO_2)_2 \cdot 4SiO_2$ сподумен *	76	24	76	—	—
$3(NaAlSiO_4 \cdot 2SiO_2) \cdot 2(CaAl_2Si_2O_8)$ *	242	73	256	—	—
То же **	246	73	256	—	—
$Na_3B_3O_6$	49,2	12	50,4	—	—
$K_3B_3O_6$	49,2	12	50,4	—	—
$Pb_3(B_3O_6)_2$	79,5	24	81,9	—	—
CaB_2O_4 **	24,9	8	27,3	—	—
$Na_2B_4O_7$ **	49,3	14	52,5	—	—
$K_2B_4O_7$	51,3	14	52,5	—	—
$Na_2B_4O_7 10H_2O$	147	14	136,5	—	—
PbB_4O_7	41,4	14	46,2	—	—
$MgCl_2 \cdot 6MgO \cdot 8B_2O_3$	191	60	186	—	—
$BeAl_2O_4$ **	26,2	4	35,7	10	23,1
$MgAl_2O_4$	28	4	35,7	8	27,3
$CaAl_2O_4$	29,1	4	35,7	8	27,3
$MnAl_2O_4$ **	30,2	4	35,7	8	27,3
$MgCr_2O_4$ **	30,3	4	35,7	8	27,3
$ZnAl_2O_4$ **	30,4	4	35,7	8	27,3
$MnCr_2O_4$ **	30,5	4	35,7	8	27,3
$FeAl_2O_4$ **	31,9	4	35,7	8	27,3
$ZnCr_2O_4$ **	32	4	35,7	8	27,3
$FeCr_2O_4$ **	32	4	35,7	8	27,3
$ZnFe_2O_4$ **	34,9	4	35,7	8	27,3
$MnFe_2O_4$ **	34,9	4	35,7	8	27,3
$MgFe_2O_4$ **	35	4	35,7	8	27,3

ных и ковалентно-атомных жестких связей у боралюмосиликатов и у комплексных соединений при низких температурах. Выполняя аналогичным образом подсчет валентных связей и числа атомов (за вычетом водородных), подсчитывалась по формуле (4) молярная теплоемкость $C_к$ и сопоставлялась с экспериментальной $C_э$. Иллюстрацией подобных удовлетворительно сходящихся значений могут служить данные табл. 5. В нее вошли разнообразные представители соединений, как жирного ряда, так и циклических соединений.

Несколько сложнее подсчеты теплоемкостей в случае наличия у соединений радикалов NH_2, CH_3, NH_3^+. Подобно гидроксильному иону OH^-,

Таблица 5

Соединение	$C_э$	P	$C_к$	Соединение	$C_э$	P	$C_к$
$(HCOO)^-\ Na^+$ *	21	2	21	диамелид*:			
$(HCOO)_2^-\ Ba^{++}$ *	32	4	36		34	9	38
$CCl_3 \cdot CH(OH)_2$ *	32	6	31				—
$COOH(CHOH)_2COOH$ *	43	9	44				
C_6H_6	—	6	25,2				
n-$C_6H_4Br_2$ *	36	8	34				
м, о, n-$C_6H_4J_2$ *	39	8	34				
м, о $C_6H_4ClCOOH$ *	46	10	48				
$C_6H_5 — C_6H_5$ *	53	13	48				
$C_6H_5 — CO — C_6H_5$ *	56	15	57				
$C_6H_5 — NH — C_6H_5$ *	57	14	53				
$C_6H_5 — N = N — C_6H_5$ *	60	15	57	$C_6H_4(OH)_2$ ***			
$C_6H_4OH \cdot COO \cdot C_6H_5$ *	63	17	65	То же пирокатехин	32	7	33
C_6H_5COOH *	36	9	38	» » резорцин	31	7	33
$C_6H_4(CH)_2C_6H_4$ антрацен*	55	16	55	» » гидрохинон	33	7	33
n-$Cl \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ ***	40	10	42	$C_6H_4O_2$ хинон ***	31	7	33
$C_{10}H_8$ нафталин	—	11	40	$HO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ ***			
$C_{10}H_7OH\alpha$ ***	39,9	12	44	o-Салициловая кислота	38	10	42
$C_{10}H_7OH\beta$ ***	41,3	12	44	n-Оксибензойная кислота	37	10	42
То же *	46	12	44	$C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot C_6H_5$ ***	57	15	56
				$(C_6H_5)_3 \cdot CH \cdot OH$ ***	76	22	82

рассматривались в табл. 5 группы OH и NH; каждая учитывалась как одна частица: предполагалось у них отсутствие как внутренних линейных колебаний, так и внешних крутильных. Как одна частица рассматриваются в табл. 6 и радикалы $= CH_2$ и $—NH_2$. При этом им приписывается по одной степени свободы крутильного колебания. По одной степени крутильного колебания приписывается и радикалам—CH_3 и $—NH_3^+$. У всех у них внутренние линейные колебания атомов водорода предполагаются попрежнему полностью замороженными.

Принципиальное различие между молекулой NH_3 и радикалами—NH^+_3 заключается в наличии у последнего направленной ковалентной связи, исключающей возможность большего числа крутильных колебаний. Это согласуется с допущением отсутствия у водородных атомов, наряду с валентными, также и деформационных колебаний.

В окончательной форме формула расчета классической слагаемой теплоемкости принимает следующий вид:

$$C_к = 2{,}1\,(3N - P + q) + 12{,}6r + 8{,}4\,s,$$

где q — число радикалов $= CH_2$, $—CH_3$, $—NH_2$, $—NH_3^+$, r — число ионов аммония, s — число молекул воды и аммиака в соединении.

В заключение представляет интерес опыт расчета теплоемкостей сложных молекулярно-комплексных соединений, данных в табл. 7. Несмотря на большую сложность соединений погрешность расчетов в среднем равна 6% (экспериментальные данные П. Н. Павлова [12]).

Теплоемкости окислов и нитридов, как правило, не подчиняются при 300° С рассмотренным простым закономерностям. Окислы кремния и алюминия имеют еще теплоемкости, близкие к вычисленным. У борного ангидрида и окиси бериллия выключаются, видимо, из равного распределения также деформационные колебания (табл. 8).

Приведенные в табл. 9 окислы имеют относительно равномерные однородные кристаллические решетки без образования обособленных группировок атомов.

Таблица 6

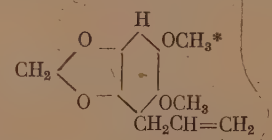
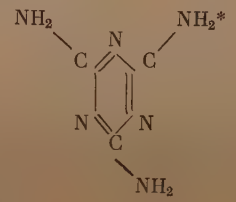
Соединение	P	q	$C_э$	$C_к$	Соединение	P	q	$C_э$	$C_к$
$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$*	15	16	112	103	$C_6H_3 \cdot CH_3OH \cdot CH(CH_3)_2$*	11	3	48	52
NH_2CONH_2*	3	2	19	23	м, о, n-$C_6H_4(NO_2)_2$*	12	2	58	55
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$*	17	15	111	109	$C_6H_5(CH_2)_2C_6H_5$*	15	2	66	61
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$*	19	17	114	121	$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_3$ тринитротолуол *	16	4	70	76
$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$*	5	2	30	31	$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(NO_2 \cdot CH_3)$ тетрил *	20	5	82	94
$CH_2OH(CHOH)_2CH_2OH$*	7	2	43	40	1-Тетрил-2(2, 4, 6)-тринитротолуол *	52	13	236	246
$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$*	11	2	57	57	 Апиол	17	5	67	76
$C_6H_{12}O_6$ глюкоза *	11	1	51	55					
$C_{12}H_{22}O_{11}$ сахароза *	22	2	108	103					
NH_2CH_2COOH***	4	2	24	27					
$NH_2(CH_2)_2COOH$***	5	3	29	34	 Меламин	9	3	44	44
$COOH \cdot CH \cdot NH_2CH_2COOH$***	8	1	37	42					
$C_6H_5NO_2$*	9	1	44	40					
м, о, n-$C_6H_4NO_2COOH$*	12	1	60±5	53					
$C_6H_4CH_3NH_2$*	8	2	42	38					

Таблица 7

Соединение	$C_э$	s	q	N'	P	$C_к$
$[Co(NH_3)_5Cl]^{++} \cdot 2Cl^-$	65	5	—	4	1	65
$\{[Co(NH_3)_4]^{3+} \cdot CO_3^{2-} \cdot NO_3^-\}_2 \cdot H_2O$	178,5	9	—	18	12	164
$CuCl_2 \cdot 2(C_6H_5 \cdot NH_3^+Cl^-)$	99,5	—	2	19	14	95
$CuCl_2 \cdot 2(C_2H_5 \cdot NH_3^+Cl^-)$	62	—	4	11	4	69

Об этом говорят данные рентгеноструктурного анализа. Вероятной представляется у таких решеток гомодесмичность, однородность химических связей, отсутствие стабильной дифференциации на ионные и координационно-валентные связи. Несмотря на различие масс атомов в таких гомодесмичных системах можно, казалось бы, для относительных колебаний вдоль линии центров атомов принимать одну общую характеристическую частоту колебаний. Вместе с тем, в системе однородно связанных атомов должно наблюдаться периодическое временное образование и исчезновение «жестко спаренных», «жестко строенных» и т. д. атомов. Получение

Таблица 8

Соединение	P	$C_э$	$C_к$
$[P_4O_{10}]$	16	48,5	54,6
$SiO^1/_2$	4	10,7	10,5
$Al_2O^6/_2 = 2AlO^3/_2$	6	19,3	18,9
$2BO^6/_2$	6	14,7	18,9
$2NBe^3/_2$	6	16,0	18,9
BeO	2	6,3	8,4

Таблица 9

Окисел	$C_э$	Окисел	$C_э$
SnO	9,5	Sc_2O_3	21,1
MnO	10,2	In_2O_3	22,4
CdO	10,3	Y_2O_3	23,2
GeO_2	13,3	Mn_2O_3	23,9
MnO_2	13,4	Fe_2O_3	24,8
TiO_2	13,6	Er_2O_3	24,9
IrO_2	13,7	Rh_2O_3	24,9
PbO_2	15,0	Yb_2O_3	25,5
ZrO_2	15,0	Ga_2O_3	25,8
ClO_2	15,1	Bi_2O_3	26,6
ThO_2	16,1	Cr_2O_3	27,2
WO_3	18,3	Nb_2O_5	30,3
MoO_3	18,7	—	—

кванта энергии будет сопровождаться исчезновением жестких связей. Потеря кванта в результате перераспределения энергии приводит вновь к жесткой увязке атомов или ионов. Накопление нескольких квантов одной частицей маловероятно. Образование временных жестко координированных группировок должно быть тем более вероятным, чем выше электровалентность ионов. Известна практически малая вероятность существования в обычных условиях свободных ионов с большим числом зарядов. У соединений, не имеющих строения замкнутых молекул, мала вероятность образования нейтральных группировок ионов. Поэтому естественно ожидать в результате жесткой увязки высокоэлектровалентных ионов в кристаллической решетке существования в среднем статистически во времени комплексных ионов со сниженными эффективными зарядами или, по крайней мере, с рассредоточенными зарядами среди нескольких атомов квазикомплекса.

Так, например, у окислов двухвалентных металлов в табл. 9 возможно существование в среднем статистически во времени структур $M^+[MO_2]^-$ с $P = 2$, которым отвечает $C_к = 10{,}5$ кал на моль МО. Соответственно у трехвалентных металлов следует ожидать временных структурных образований $[MO]^+ [MO_2]^-$ с $P = 3$ и $C_к = 25{,}2$. У четырехвалентных металлов мыслимы структуры $[MO]^{2-} [MO_3]^{2-}$ с $P = 4$ и $C_к = 14{,}7$ кал/моль MO_2. У Nb_2O_5 возможно существование $[NbO_2]^+ [NbO_3]^-$ ($P = 5$, $C_к = 33{,}6$) и у WO_3 — структур $[WO_2]^{2+} [WO_4]^{2-}$ ($P = 6$; $C_к = 18{,}9$ кал/моль WO_3). Достопримечательно то обстоятельство, что все эти простейшие гипотетические структурные образования дают расчетные теплоемкости, близкие к наблюдаемым (табл. 9).

Из изложенного следует, что частичное замораживание колебательного движения в кристаллических решетках ряда окислов можно физически представить себе

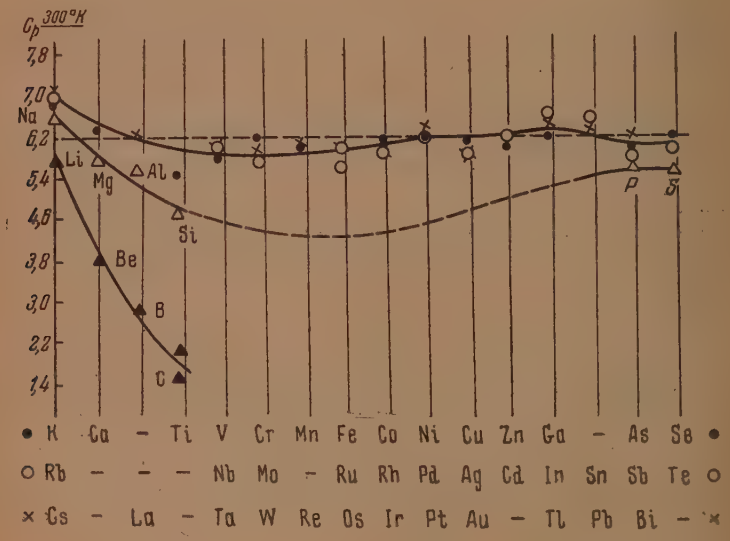
в виде наличия между отдельными атомами временных жестких координационно-валентных связей, до некоторой степени сходных с наблюдаемыми в комплексных соединениях. Принципиальное различие их заключается в том, что у последних эти связи устойчивы во времени, в то время как у рассматриваемых здесь окислов такие комплексные образования кратковременны—быстро разрушаясь, вновь восстанавливаясь, сопровождаются обменом партнерами. Об этом косвенно свидетельствует рентгеноструктурный анализ, не усматривающий комплексных образований. Подтверждением же тому, что такие комплексы все же могут существовать на протяжении кратких периодов времени τ, достаточно длительного сравнительно со временем единичного термического колебания, служат в известной мере значения теплоемкостей окислов табл. 9. Можно полагать, что период τ существования таких группировок ионов будет удовлетворять условию:

$$10^{-12} \text{ сек.} \ll \tau \ll 1 \text{ сек.}$$

Иначе говоря, время наблюдения при рентгенографировании несоизмеримо длительнее периода релаксации квазикомплексных лабильных группировок ионов в решетках простейших соединений, а период релаксации несоизмеримо велик сравнительно с периодом термических колебаний самих ионов или атомов.

Из изложенного выше видно, что рассмотрение классических слагаемых теплоемкостей у простейших окислов требует уже привлечения гипотезы о среднестатическом во времени образовании комплексов.

Вовсе не поддаются предвидению теплоемкости простых веществ, образуемых элементами первых периодов периодической системы. Вместе с тем при этом отмечаются закономерности, которые заслуживают внимания.



Как видно из рисунка, элементы первых периодов, в особенности Li, Be, B и C, в меньшей мере Mg, Al, Si, P, S имеют низкие теплоемкости.

Определяя усредненную характеристическую температуру по расчетной теплоемкости $C_к$ при 300° K, можно, следуя Н. А. Ландия [13], рассчитать теплоемкости твердых тел и для высоких температур.

Рассмотренные здесь приближенные расчеты теплоемкостей имеют практическое значение в металлургии и в других отраслях промышленности. Непосредственно они могут быть применены к шлакам, керамике, стеклам и т.п. при обычных температурах. Но эти же расчеты, как сказано, могут быть использованы также при расчетах теплоемкостей для высоких температур.

ВЫВОДЫ

1. Из данного исследования экспериментальных теплоемкостей вытекает, что в твердых телах при 300° К существуют, наряду с другими, низкочастотные колебания с низкими волновыми числами. Степени свободы таких низкочастотных колебаний в твердых телах играют в расчетах теплоемкостей ту же роль, какую играют поступательные и вращательные степени свободы в статистических расчетах молекулярных теплоемкостей газообразных веществ. Они могут быть рассчитаны классически. При 300° К такие расчетные классические составляющие теплоемкостей у многих соединений в твердом состоянии близки к экспериментально наблюдаемым.

2. В основном подвергнуты анализу и классическому расчету теплоемкости неорганических комплексных соединений, боралюмосиликатов и ряда органических соединений. Наряду с многочисленными случаями удовлетворительной сходимости расчетных значений теплоемкости с экспериментальными отмечаются отклонения вследствие влияния поляризационных связей у металлических ионов.

3. Высказано предположение о существовании в среднем во времени ионно-комплексных группировок в однородной структуре окислов металлов.

4. Определяясь в основном химическим составом вещества, теплоемкости не зависят существенно от чисто геометрических особенностей кристаллической решетки и даже от самого факта упорядоченного кристаллического строения вещества.

5. Предложенные здесь расчеты могут быть применены в практических целях для определения теплоемкостей различных твердых материалов при обычных температурах при условии знания их химического состава.

Кемеровский горный институт

Поступила 7.IV.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, Москва, 1949.
2. Л. И. Мандельштам. Полное собрание трудов, 1. Изд-во АН СССР, Москва, 1948.
3. Н. А. Колоссовский, Химическая термодинамика, Хим. теорет. издат., Ленинград, 1932.
4. Р. Фаулер, и Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИИЛ, М.— Л., 1949.
5. Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, Гиз. тех. теорет. л-ры, Москва, 1950.
6. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. И. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер, Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, Москва, 1949.
7. Справочник физических величин Технической энциклопедии. Т. VI. 1936.
8. Н. А. Ландия, Журн. физ. химии, 27, 495, 1953.
9. Справочник химика, 1, Научн.-техн. изд. хим. л-ры, М.— Л, 1951.
10. J. Biscoe a. B. Warren., Journ. Amer. Ceram. Soc., 21, 287, 1938.
11. Р. Л. Мюллер, Стеклообразное состояние и электрохимия стекла, Диссертация, Ленинград, 1940.
12. П. Н. Павлов, ЖОХ, 7, 2442, 1937.
13. Н. А. Ландия. Журн. физ. химии, 25, 927, 1951.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. Воробьев и Е. К. Завадовская

Электрическая прочность кристаллов щелочно-галоидных соединений возрастает с увеличением энергии решетки U[1], энергии ионизации атома щелочного металла W_i [2], энергии сродства электрона к атому галоида $W_{ср}$.

Как известно, эти величины определяют теплоту образования. Теплота образования химического соединения из свободных элементов может быть вычислена при помощи круговых процессов.

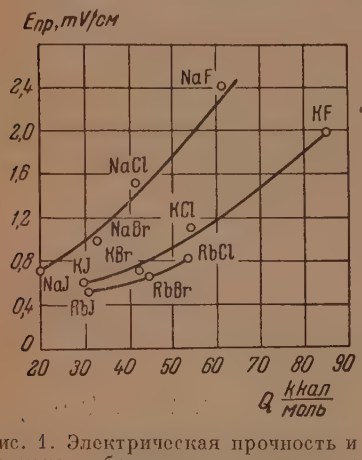


Рис. 1. Электрическая прочность и теплота образования химических соединений в газообразном состоянии $Q_м$.

Уравнение энергетического баланса для кругового процесса, приводящего к образованию твердого химического соединения из металла и газообразного галоида [3], записывается в виде:

$$Q_{тт} = -(S_{мет} + {}^1/_2 D_г + W_i) + W_{ср} + U \qquad (1)$$

где $Q_{тт}$ — теплота образования твердого тела, $S_{мет}$—теплота сублимации металла, $D_г$—теплота диссоциации молекул галоида, $Q_м$—теплота образования молекул пара из свободных ионов.

Величины W_i, и U значительно превосходят все остальные, входящие в формулу (1). Таким образом, величина и знак теплоты образования определяются в основном величинами W_i, и U.

Величина энергии решетки U и теплоты образования молекулы $Q_м$ для соединений различных элементов с одной и той же валентностью мало различаются между собой. Поэтому величина и знак теплоты образования твердого тела $Q_{тт}$ определяются в первую очередь энергией ионизации W_i.

На рис. 1, 2 и 3 приводятся экспериментально определенные данные для величины электрической прочности в mV/см, теплоты образования молекулы пара, твердого соединения и молекулярной теплоты сублимации рассматриваемых твердых химических соединений при 18°. Все данные приведены в ккал/моль.

На рис. 1 изображена зависимость электрической прочности от теплоты образования молекулы. На рис. 2 изображена зависимость электрической прочности от теплоты сублимации твердых растворов. На рис. 3 изображена зависимость электрической прочности от теплоты образования твердого соединения.

Между рассматриваемыми величинами получена возрастающая зависимость. Семейства кривых, представленные на рис. 1—3, позволяют сде-

лать следующие выводы. Электрическая прочность соединения возрастает с увеличением теплоты образования и теплоты сублимации, т. е. его химической устойчивости.

При неизменном щелочном металле и замещении галоида другим с бо́льшим сродством к электрону наблюдается увеличение электрической прочности соединения. При заданной величине теплоты образования, замещая атом щелочного металла другим с меньшим потенциалом ионизации, получаем соединения с меньшей электрической прочностью. Возрастающая зависимость электрической прочности от теплоты образования соединения может быть распространена и на другие диэлектрики.

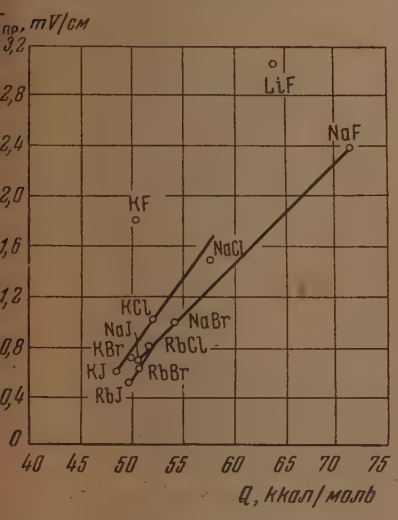


Рис. 2. Электрическая прочность и теплота сублимации твердых соединений при 18°С

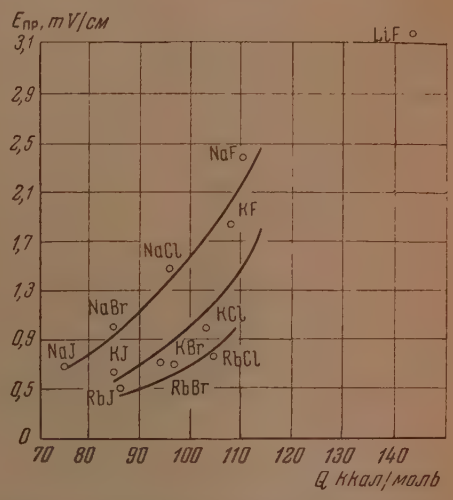


Рис. 3. Электрическая прочность и теплота образования твердого соединения

Уже указывалось на то, что оксиды многих элементов таблицы Менделеева образуют материалы с высокой электрической прочностью [4]. Эти соединения имеют вместе с тем высокое значение теплоты образования, указанной в скобках в ккал/моль. Например, соединения Nb_2O_5 (442), BeO (135), MgO(146), SrO (140), BaO (133) и т. д.

Стекла имеют высокое значение теплоты образования, например: $CaOAl_2O_3$(620), $2CaOAl_2O_3$ (857), $3CaOAl_2O_3$ (1098), $SrSO_3$ (364) и т. д.

Известно, что стекла имеют также высокое значение электрической прочности. Высказанные в данном случае соображения поясняют существование материалов с высоким значением электрической прочности и указывают направление для получения новых материалов. Приведенные данные показывают, что электрическая прочность диэлектрика находится в связи с его химическим составом и прочностью химического соединения.

Теплота образования $Q_м$ молекул пара может быть вычислена, если пренебречь поляризацией и сделать известные предположения о пространственном расположении атомов в молекуле. Формула для вычисления энергии $Q_м$ аналогична формуле для вычисления энергии решетки при помощи постоянной Маделунга α.

Для молекулы состава AXn, где X имеет валентность Z, формула для определения энергии образования имеет вид:

$$Q_м = \frac{Z^2 e^2 A\beta}{R_1 + R_2}, \qquad (2)$$

где R_1 и R_2 — радиусы ионов, A — число Авогадро, β — множитель, аналогичный множителю Маделунга, который также учитывает взаимное расположение атомов в молекуле и приводится в таблицах.

Множитель β всегда меньше множителя α. Это следует из того, что расположение ионов в кристаллической решетке, где каждый ион окружен другими ионами противоположного знака, может дать бо́льшую энергию, чем односторонняя связь в молекуле пара. При учете поляризации величина энергии образования молекул пара повышается на 10—15% по сравнению с формулой (1).

Из формулы (2) следует, что при прочих равных условиях с увеличением радиусов ионов, входящих в соединение, уменьшается теплота образования молекулы соединения. В этом случае наблюдается увеличение растворимости соединений, уменьшение механической прочности твердого тела, понижение температуры плавления или кипения [5]. К этому следует добавить также, что с увеличением радиусов ионов будет уменьшаться и электрическая прочность диэлектрика (рис. 1).

Постоянная решетки определяется как сумма ионных радиусов. Таким образом электрическая прочность соединения будет уменьшаться с увеличением постоянной решетки. Это согласуется с результатами теории и эксперимента [6].

ВЫВОДЫ

Экспериментально показано, что электрическая прочность щелочно-галоидных кристаллов возрастает с увеличением теплоты образования молекулы и соединения в твердом кристаллическом состоянии. Для этих кристаллов также наблюдается увеличение электрической прочности с возрастанием энергии решетки и теплоты сублимации. При заданной величине теплоты образования замещение атома щелочного металла другим с меньшей работой ионизации сопровождается понижением электрической прочности соединения.

Распространяя эти правила на другие ионные соединения, следует ожидать, что оксиды металлов, имеющие высокое значение теплоты образования и энергии закрепления электронов, будут диэлектриками с высокой электрической прочностью. Это согласуется с известными экспериментальными данными о высокой электрической прочности стекол и оксидов металлов.

Политехнический институт
Томск

Поступила
13.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев и Е. К. Завадовская, ДАН, 81, 375, 1951.
2. А. А. Воробьев, Изв. Томск. политехн. ин-та, 63, 3, 1944.
3. Е. Рабинович и Э. Тиле, Периодическая система элементов, ГТТИ, Москва, 1933, стр. 343.
4. Е. К. Завадовская, ДАН, 82, 709, 1952.
5. А. Е. Ферсман, Геохимия, т. III, ОНТИ, 1937, стр. 77.
6. Е. К. Завадовская, ДАН, 82, 565, 1952.

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ МЕНШУТКИНА

Ф. А. Петрачков и | *В. А. Гольцшмидт* |

Для изучения влияния растворителя на скорость химической реакции особенно удобными являются реакции Н. А. Меншуткина (реакции образования четвертичных аммониевых солей из третичных аминов и галоидных алкилов), которые допускают большое разнообразие в выборе растворителей и при перемене последних значительно изменяют скорость (в сотни и даже тысячи раз).

В настоящей работе роль растворителя в кинетике реакций Н. А. Меншуткина рассматривается с точки зрения каталитического (химического) действия растворителя. Растворитель нельзя рассматривать как обычный катализатор, так как в общем случае при перемене растворителя не только изменяется скорость, но и сдвигается равновесие реакции. В отдельных случаях, как, например, в реакции образования тетраэтиламмонийиодида из триэтиламина и иодистого этила, изученной Н. А. Меншуткиным [1], равновесие целиком сдвинуто в сторону четвертичной аммониевой соли во всех исследованных растворителях, и обратной реакцией можно пренебречь [2]. В этих случаях проявляется, как мы считаем, каталитический эффект растворителей. Кинетика реакций рассматриваемого типа осложняется еще и тем, что продукт реакции— четвертичная аммониевая соль — является катализатором реакции [3], поэтому при определенных условиях опыта бимолекулярные константы скорости заметно возрастают (автокатализ).

Каталитический эффект растворителей обуславливается главным образом химическим действием растворителя, а именно, образованием неустойчивых сольватов (комплексов) между молекулами исходных реагентов и растворителя. К такому выводу пришли советские исследователи [4—8], работы которых являются дальнейшим развитием взглядов Д. И. Менделеева на химическую природу растворов и идей Н. А. Меншуткина о химическом влиянии растворителя на кинетику реакций в растворах. Таким образом, в проблеме влияния растворителя на скорость реакции решающая роль принадлежит явлению сольватации. Наряду с этим растворитель оказывает влияние и как среда, обладающая определенными физическими свойствами.

Предполагается, что в химической кинетике играют роль малоустойчивые, легко диссоциирующие на составные части сольваты, наличие которых не связано с появлением максимумов на диаграммах состав — свойство [7], поэтому для обнаружения этих сольватов нужны более чувствительные методы.

В связи с этим интересно изучить кинетику реакций рассматриваемого типа в газовой фазе. Сопоставление кинетики в растворе и в газовой фазе может расширить наши знания по вопросу о роли растворителя. Значительный интерес имеет выяснение следующего вопроса: обнаруживается ли каталитическое действие на реакцию в газовой фазе добавок паров тех жидкостей, которые являются каталитически активными растворителями при проведении реакций Н. А. Меншуткина в растворах. Настоящая работа и посвящена этому вопросу.

В работе экспериментально исследована кинетика реакции между газообразными триэтиламином и иодистым метилом в случае добавок паров ацетона и этилового спирта и без них.

Кинетика этой реакции была изучена при 20, 40 и 60°С А. Т. Гладышевым и Я. К. Сыркиным [9], которые показали, что реакция целиком гетерогенна и протекает на стенках сосуда. По данным этих авторов добавки паров ацетона, метилового спирта и других растворителей не проявляют каталитического действия, так как они лишь незначительно ускоряют реакцию.

Мы предполагали, что каталитическое действие добавок паров растворителей на реакцию между третичным амином и галоидным алкилом в газовой фазе можно обнаружить при более высокой температуре опыта, когда доля гомогенной газовой реакции должна быть велика.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты по кинетике реакции между газообразными реагентами проводились статическим методом. Реакторами служили стеклянные сосуды (круглодонные колбы или трубки) емкостью от 0,1 до 1,3 л. Тщательно очищенные жидкие реагенты—триэтиламин и иодистый метил в запаянных ампулках помещались в реакционный сосуд. В опытах с добавками паров растворителей в реакционный сосуд помещалась третья ампулка с жидким ацетоном или этиловым спиртом. Затем реакционный сосуд эвакуировался, запаивался и помещался в воздушный термостат, в котором поддерживалась температура 224 ± 1° С.

Через 2—3 мин. под действием теплового расширения реагентов ампулки разрывались. Время разрыва последней ампулки считалось за начало реакции. В конце опыта сосуд вынимался из термостата и еще в нагретом состоянии вскрывался и эвакуировался от остатков непрореагировавших газов. Твердый продукт реакции смывался со стенок сосуда дестиллированной водой. Количество четвертичной аммониевой соли в водном растворе определялось титрованием иод-ионов по методу Фольгарда.

Равновесная упругость паров диссоциации продукта реакции на исходные компоненты при 224° С точно неизвестна. Однако, учитывая, что скорость достижения равновесия в системе твердое вещество — пар для аналогичных четвертичных аммониевых солей невелика [10], константы скорости для каждого опыта мы вычисляли по формуле гомогенной бимолекулярной реакции:

$$k = \frac{2{,}3}{\tau\,(c_A - c_B)} \lg \frac{c_B\,(c_A - c_x)}{c_A\,(c_B - c_x)}.$$

Здесь c_A и c_B — начальные концентрации паров исходных веществ в г-мол/л; τ — продолжительность опыта в секундах; $c_x = n/V$, где n — количество г-молей образовавшегося продукта, V — объем сосуда в литрах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты опытов по изучению реакции между газообразными триэтиламином и иодистым метилом при температуре 224° С представлены в табл. 1 и 2. Так как с увеличением начальных концентраций исходных реагентов бимолекулярные «константы» скорости возрастают (что видно из данных табл. 1), то о влиянии паров третьего компонента судили на основании сравнения тех опытов, в которых начальные концентрации реагентов и время протекания реакции были одинаковы.

Сравнение опытных данных, помещенных в табл. 1 и 2, показывает, что при $t = 224°$ С, при незначительных начальных концентрациях реагентов, добавки паров растворителей оказывают значительное положительное каталитическое действие. Так, в среднем, при начальных концентрациях каждого реагента около $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ г-мол/л константа скорости реакции в опытах без добавки паров растворителя (табл. 1) равна $\sim 5{,}3 \cdot 10^{-4}$ л/г-моль сек., а при добавке в газовую фазу паров ацетона в количестве $\sim 15{,}0 \cdot 10^{-3}$ г-мол/л константа скорости реакции получается (табл. 2) равной $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ л/г-мол сек. Таким образом, под влиянием паров ацетона константа скорости реакции увеличилась в 7,3 раза. Добавки паров ацетона оказываются более эффективными, чем добавки паров этилового спирта (при проведении аналогичной реакции в растворе скорость в ацетоне также больше, чем в этиловом спирте [1]).

Таблица 1

Результаты кинетических опытов при $t = 224°C$ без добавок паров растворителей

Размеры сосуда		Начальные концентрации реагентов $c \cdot 10^3 \frac{г\text{-}мол}{л}$		Продолжительность опытов в сек.	Количество образовавшегося продукта $n \cdot 10^3$ г-мол	Бимолек. константа скорости $k \cdot 10^4 \frac{л}{г\text{-}мол\text{-}сек}$
V, см³	S, см²	$(C_2H_5)_3N$	CH_3J			
1300	650	2,42	3,10	17100	0,080	4,91
1300	650	3,42	3,52	14400	0,111	5,11
1300	650	3,77	4,08	14400	0,123	4,38
1300	650	4,07	3,91	14400	0,184	6,49
1300	650	6,75	8,68	14400	1,70	18,7
370	320	15,4	15,7	9600	1,03	14,6
380	350	16,7	17,0	18000	3,06	30,4
370	320	17,8	17,4	3000	1,09	38,2
153	302	22,8	23,2	16200	2,01	36,1
370	330	21,9	24,3	18000	5,85	52,7
125	240	26,2	37,9	16200	2,91	65,7

Таблица 2

Результаты кинетических опытов при $t = 224°C$ с добавками паров растворителей

Размеры сосуда		Начальные концентрациии реагентов $c \cdot 10^3 \frac{г\text{-}мол}{л}$		Концентр. паров растворителя $c \cdot 10^3 \frac{г\text{-}мол}{л}$	Продолжительн. опыта в сек.	Количество образовав. продукта $n \cdot 10^3$ г-мол	Бимолек. константа скорости $k \cdot 10^3 \frac{л}{г\text{-}мол\text{-}сек}$
V, см³	S, см²	$(C_2H_5)_3N$	CH_3J				
1300	650	3,20	3,82	5,75 Ацетон	14400	0,42	2,01
1300	650	3,32	4,49	14,0 Ацетон	14400	0,73	3,06
1300	650	4,30	4,30	15,6 Ацетон	14400	1,09	3,93
1300	650	2,35	3,78	12,4 Ацетон	14400	0,56	3,99
1300	650	2,53	3,59	15,0 Ацетон	14400	0,76	5,51
153	302	16,8	18,7	22,6 Ацетон	16200	1,50	4,28
140	250	19,2	19,2	20,6 Ацетон	16200	1,82	6,74
1300	650	3,75	3,55	18,7 (Этил.спирт)	15300	0,39	1,60
1300	650	3,83	3,93	14,1 (Этил.спирт)	14000	0,48	1,88

Из сопоставления отдельных опытов с добавкой паров ацетона (табл. 2) можно заметить, что чем меньше начальные концентрации реагентов, тем эффективнее каталитическое действие одного и того же количества добавки.

Предварительно нами было опытным путем установлено, что при температурах 200° С и выше, наряду с гетерогенно-газовой реакцией, протекает и гомогенная газовая реакция. С этой целью были проведены кинетические опыты в сосудах со стеклянным заполнением (для увеличения поверхности) и в пустых сосудах при температурах 175 и 205° С.

В этих опытах ввод реагентов в реакционный сосуд производился путем испарения жидких реагентов в предварительно эвакуированный до высокого вакуума реакционный сосуд, как это делалось в цитированной выше работе [9]. Количество впущенных паров реагентов при 50° С регистрировалось по давлению при помощи ртутного манометра. После впуска реагентов реакционный сосуд отпаивался от вакуумной установки и помещался в воздушный термостат, где и проводилась реакция.

В табл. 3 представлены результаты опытов, проведенных при 175 и 205° С в сосуде, объемом 1,3 л, заполненном стеклянными палочками (S = 2150 см²) и без стеклянного заполнения (S = 600 см²).

Таблица 3

Зависимость скорости реакции от поверхности сосуда при температурах 175 и 205°С. Время каждого опыта 1 сутки

Температура в °С	Поверхность сосуда в см²	Начальные давления реагентов при 50°С в мм рт. ст.		Количество образовавшегося продукта $n \cdot 10^3$ г-мол	Бимолекулярная константа скорости $k \cdot 10^4$ $\frac{л}{г\text{-}мол\text{-}сек}$
		$(C_2H_5)_3N$	CH_3J		
175	2150	50,0	51,0	0,54	9,2
175	2150	50,0	53,0	0,52	8,4
175	600	50,0	51,0	0,14	2,1
175	600	52,0	51,0	0,15	2,1
205	600	45,0	45,0	0,47	10,0
205	2200	47,0	47,0	0,70	14,9

Из табл. 3 видно, что при 175° С в опытах, проведенных в сосуде, заполненном стеклянными палочками, количество образовавшегося продукта реакции и величина константы скорости больше, чем в сосуде без заполнения, почти во столько же раз, во сколько раз увеличилась поверхность. Это показывает, что при температуре 175° С (так же как и при более низких темпетатурах) идет главным образом поверхностная реакция. При 205° С зависимость константы скорости от отношения S/V проявляется в меньшей степени, чем при 175° С. Это можно объяснить тем, что при 205° С реакция идет не только на поверхности, но существенным образом и в объеме реакционного сосуда.

Доказательством наличия реакции, протекающей в объеме сосуда, является также тот факт, что в случае больших начальных концентраций исходных компонентов в ходе опыта (при 224° С) имеет место образование ясно видимых белых, взвешенных в объеме сосуда, твердых частиц продукта реакции.

После некоторого времени взвешенные твердые частицы оседают на нижней стенке сосуда, в то время как верхняя и боковые стенки оказываются почти прозрачными. При малых начальных концентрациях реагентов ($<4 \cdot 10^3$ г-мол/л) образования видимых взвешенных твердых частиц продукта реакции в объеме сосуда не наблюдается, и стенки сосуда покрываются равномерно тонким слоем продукта реакции.

Для доказательства отсутствия побочных реакций в опытах при 224° С мы определяли температуру плавления метилтриэтиламмонийиодида (в запаянных ампулках), полученного при высоких температурах и синтезированного по реакции в растворе (в метиловом спирте). В обоих случаях т. пл. соли оказалась одинаковой и равной 287—288° С. Однако определить т. пл. продукта, получаемого в опытах при 224° С с добавками паров ацетона при малых начальных концентрациях реагентов (когда про-

является значительное каталитическое действие ацетона), нам не удалось, так как в этих опытах получалось лишь незначительное количество продукта реакции, который невозможно было собрать со стенок сосуда в достаточном количестве. Об отсутствии побочных реакций в опытах с добавками паров ацетона говорит тот факт, что при больших начальных концентрациях реагентов добавки даже большего количества паров ацетона не оказывали существенного влияния на кинетику, и продукт реакции, полученный в этих условиях, не отличался от продукта, полученного при отсутствии паров растворителя. Из газообразных веществ, применяемых в опытах при высоких температурах, наименьшей термической устойчивостью обладает иодистый метил. Однако, судя по литературным данным [11], термическое разложение CH_3J в условиях наших опытов ничтожно мало.

Процесс образования четвертичной аммониевой соли из газообразных компонентов в объеме сосуда, как мы считаем, протекает в две стадии: 1) образование зародышей кристаллов продукта реакции, происходящее в результате гомогенной газовой реакции; 2) рост кристаллов продукта реакции, взвешенных в объеме сосуда, что представляет собой гетерогенно-каталитическую газовую реакцию.

При больших начальных концентрациях реагентов происходит быстрый рост зародышей кристаллов до размеров частиц, способных осаждаться под действием силы тяжести, и основная часть рекции протекает по 2-й стадии. В этих условиях добавки паров ацетона лишь незначительно увеличивают скорость реакции. Наоборот, резкое увеличение скорости реакции от добавок паров ацетона имеет место при малых начальных концентрациях реагентов, когда доля 2-й стадии реакции незначительна. Таким образом, можно считать, что пары ацетона оказывают ускоряющее действие на гомогенную газовую реакцию между триэтиламином и иодистым метилом.

Мы не ставим знака равенства между протеканием реакции в растворе и в газовой фазе. В общем случае нельзя отождествлять влияние какого-либо вещества, служащего растворителем, на реакцию в растворе и влияние паров того же вещества на реакцию в газовой фазе. Однако в частном случае каталитическое действие какого-либо растворителя можно представить сходным с каталитическим действием паров этого растворителя.

Предположим, что при реакции в растворе структура сольвата, определяющего кинетику процесса, такова, что основную роль в ней играет характер присоединения одной молекулы растворителя (L) к молекуле реагента (A). Остальные молекулы растворителя, входящие в сольватную оболочку, будут играть лишь второстепенную роль. Тогда и в случае добавок паров растворителя в газовую фазу имеется возможность образования подобного неустойчивого химического соединения типа AL. При таком предположении полученные нами опытные данные по ускорению реакции между газообразными триэтиламином и иодистым метилом добавками паров ацетона могут рассматриваться как подтверждение каталитического (химического) действия ацетона-растворителя на указанную реакцию в растворе.

ВЫВОДЫ

Экспериментально исследована кинетика реакции образования четвертичной аммониевой соли из газообразных исходных компонентов — триэтиламина и иодистого метила — при температуре 224° С. При этом установлено, что добавки в газовую фазу паров ацетона увеличивают скорость реакции при определенных условиях более чем в семь раз. Таким образом активные растворители оказывают влияние на кинетику реакций Н. А. Меншуткина не только в растворах, но и в газовой фазе.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила 25.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Меншуткин, ЖРФ-ХО, 22, вып. 5, 393, 1890.
2. H. G. Grimm, H. Ruf u. H. Wolff, Zs. phys. Chem. B 13, 301, 1931.
3. И. В. Потапов и В. А. Гольцшмидт, Журн. физ. химии, 15, 1094, 1941
4. Г. Е. Мухин и И. П. Кривобабко, Укр. хем. журн., 1, 448, 1925.
5. В. А. Гольцшмидт и Н. К. Воробьев, Журн. общ. химии, 7, 582, 1937.
6. В. А. Гольцшмидт и Н. К. Воробьев, Журн, физ. химии, 13, 473, 1939.
7. В. А. Гольцшмидт и Н. К. Воробьев, Труды ИХТИ, вып. 2, 5, 1939.
8. В. А. Гольцшмидт, Acta phys.-chim. URSS, 12, 25, 1940.
9. А. Т. Гладышев и Я. К. Сыркин, Журн. физ. химии, 11, 425, 1938.
10. A. Smith a. R. Calvert, Journ. Amer. Chem. Soc., 36, 1363, 1914.
11. R. A. Ogg, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 526, 1934.

ПОНЯТИЕ «НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ» В ТЕОРИЯХ АДСОРБЦИИ

В. Л. Бонч-Бруевич и Ф. Ф. Волькенштейн

Представление об энергетической неоднородности реальных адсорбирующих поверхностей, впервые использованное Я. Б. Зельдовичем [1] для объяснения изотермы Фрейндлиха, оказалось исключительно плодотворным. Созданная в настоящее время в основном С. З. Рогинским и его сотрудниками [2] общая статистическая теория процессов, протекающих на неоднородных поверхностях, позволяет с единой точки зрения рассматривать как равновесие, так и кинетические явления и дает возможность успешно описывать ряд экспериментальных фактов.

Вместе с тем, однако, ряд теоретических и практически важных проблем не получает в этой теории своего решения. К их числу относится прежде всего вопрос о физическом происхождении и смысле той или иной «функции распределения». Вид этой функции в статистической теории неоднородных поверхностей отнюдь не фиксируется на основании каких-либо независимых физических соображений, а, наоборот, определяется из опытных данных. Вопрос о том, почему данная поверхность характеризуется именно такой, а не другой функцией распределения, равно как и вопрос о самой природе «адсорбционных центров», остаются при этом открытыми. Эти вопросы выходят за рамки современной статистической теории неоднородных поверхностей. Статистическая теория и не претендует на их разрешение.

Такой феноменологический подход к рассмотрению адсорбционных проблем является, повидимому, неизбежным на определенном этапе развития теории; для решения некоторого класса задач он является достаточным.

Однако для более глубокого понимания адсорбционных явлений необходимо все же ответить на поставленные выше вопросы. Это означает, что дальнейшее развитие теории неоднородных поверхностей должно идти не по пути совершенствования расчетных методов статистической теории (вычисление функций распределения по изотермам и т. д.), а по пути исследования «физики неоднородной поверхности», т. е. по пути изучения элементарного механизма адсорбционных процессов.

Теория неоднородной поверхности приобретет физическое содержание лишь с того момента, когда перед ней будет поставлена задача, обратная той, которая ставится в настоящее время. Эта задача заключается не в определении функции распределения по экспериментально наблюдаемой изотерме, а, наоборот, в определении изотермы по заданной функции распределения (вычисляемой на основании той или иной физической модели) и в сравнении получаемой таким путем изотермы с изотермой, наблюдаемой на опыте.

Из сказанного отнюдь не следует, что статистическая теория неоднородных поверхностей в том виде, в каком она существует в настоящее время, уже «изжила себя». Она сохраняется в полной мере и остается весьма полезной для решения ряда задач. Однако она должна быть дополнена микроскопической теорией, начинающейся там, где кончается феноменологическая теория.

В задачи такой микроскопической теории входит:

1) выяснение природы адсорбционных центров; 2) выяснение причин

отступления адсорбционных закономерностей от лэнгмюровских; 3) выяснение физического происхождения той или иной «функции распределения»; 4) объяснение экспериментально наблюдаемых зависимостей энергии активации и дифференциальной теплоты адсорбции от варьируемых параметров (температуры, концентрации посторонней примеси в решетке адсорбента и т. д.).

В последнее время авторами был опубликован ряд работ [3—9], в которых был исследован элементарный механизм химической адсорбции в некоторых простейших случаях. Было показано, что в случае химической адсорбции отступления от лэнгмюровских соотношений отнюдь не обязательно связаны с наличием силового взаимодействия между адсорбированными молекулами или с неоднородностью поверхности в обычном смысле этого слова (т. е. с наличием нескольких типов адсорбционных центров). Было показано, что эти отступления могут быть обусловлены процессами электронного обмена между адсорбированными молекулами и решеткой адсорбента, протекающими на однородной поверхности при отсутствии взаимодействия между молекулами.

В настоящей статье обсуждаются результаты этих работ с точки зрения понятий «неоднородной поверхности» и «взаимодействия», которыми обычно оперируют в теориях адсорбции. (Мы ограничимся здесь рассмотрением адсорбционных равновесий.)

ЭЛЕКТРОНЫ ПРОВОДИМОСТИ КАК АДСОРБЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ. АДСОРБЦИЯ ПРИ ПЕРЕМЕННОМ ЧИСЛЕ ЦЕНТРОВ

Как было показано в [3] и [4], при определенных условиях адсорбированный атом обладает сродством к свободному электрону решетки, и, следовательно, может локализовать его около себя (этот процесс энергетически выгоден). Иначе говоря, электроны решетки принимают участие в образовании связи адсорбированных атомов с поверхностью. Без участия электрона решетки такая связь оказывается достаточно слабой и практически может вообще не осуществляться (при этом адсорбция не имеет места). В этом случае свободные электроны адсорбента (электроны в поверхностной зоне проводимости) играют роль «адсорбционных центров»*.

При этом концентрация свободных электронов на поверхности кристалла (т. е. концентрация адсорбционных центров) ни в коей мере не является постоянной. Как хорошо известно, равновесное число электронов проводимости в полупроводнике зависит от температуры и концентрации посторонней примеси (а также других структурных дефектов, принимающих участие в реакциях электронного обмена). Особенно существенно, что роль такой «посторонней примеси» могут играть, в частности, сами адсорбированные атомы, поскольку они принимают участие в электронных процессах на поверхности (локализуют около себя электроны решетки). В этом отношении они принципиально не отличаются от других «структурных дефектов», определяющих концентрацию свободных электронов в полупроводнике. Таким образом, число адсорбционных центров оказывается зависящим от температуры и от степени заполнения поверхности адсорбированными атомами **. Это именно обстоятельство и приводит к нелэнгмюровскому характеру изотермы.

Закономерности адсорбции в такого рода системе были детально исследованы в [6]. Как было показано в [6], при заполнениях, соответ-

* Сказанное в равной мере относится и к „дыркам“—последние также могут играть роль адсорбционных центров для атомов определенного типа. Это замечание имеет силу и для всего последующего изложения.

** Мы имеем здесь частный случай «теплового беспорядка», роль которого ранее в общем виде исследовалась одним из нас [5].

ствующих, с точки зрения теории Лэнгмюра, области Генри, изотерма имеет вид *:

$$N = C\sqrt{p}. \tag{1}$$

Здесь N — поверхностная концентрация адсорбированных атомов, p — давление в газовой фазе, C — константа, зависящая от температуры и параметров, характеризующих данную систему.

Соотношение типа (1) обычно получается либо при учете диссоциации адсорбированных молекул, либо благодаря неоднородности поверхности (при экспоненциальной функции распределения). В данном случае ни о какой диссоциации речи нет (рассматривается адсорбция атомов), и поверхность однородна (адсорбционные центры только одного типа — свободные электроны). Параболический вид изотермы обусловлен участием адсорбированных атомов в электронных процессах на поверхности, благодаря чему общее число адсорбционных центров является переменным. По существу мы имеем здесь бимолекулярную «реакцию соединения» атома из газовой фазы с электроном решетки. Естественно, в более сложных (и практически более интересных) случаях адсорбции молекул (а не атомов) возможны аналогичные «реакции» более сложного характера (например, с привлечением нескольких электронов решетки). Соответственно может получиться изотерма Фрейндлиха с показателем $^1/_3$, $^1/_4$ и т. д **.

Заметим, что, поскольку концентрация свободных электронов в полупроводнике зависит, как уже было сказано, от наличия посторонней примеси в кристалле-адсорбенте, последняя влияет и на адсорбционные закономерности, «регулируя» число «адсорбционных центров».

Следует указать, что при рассматриваемом механизме адсорбции адсорбированный атом А, будучи связан с электроном решетки, по существу представляет собой своего рода отрицательный ион. Это обстоятельство приводит к появлению дополнительного — чисто кулоновского — взаимодействия между адсорбированными атомами. При не слишком больших степенях заполнения им можно пренебречь (что мы и делали в работах [3—9]; однако при распространении наших расчетов на область больших заполнений это обстоятельство необходимо учитывать.

В заключение этого параграфа необходимо отметить, что ряд результатов, полученных при исследовании данной модели, когда адсорбционными центрами являются свободные электроны решетки, характерен и для общего случае, когда адсорбционные центры имеют какую-либо другую природу. Существенно лишь, чтобы общее число их было переменным (зависело от температуры и степени заполнения) — этого, вообще говоря, достаточно для нарушения лэнгмюровских закономерностей [6].

СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ КАК АДСОРБЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ. АДСОРБЦИЯ ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ СВОЙСТВАХ ЦЕНТРОВ

Роль адсорбционных центров при химической адсорбции могут играть не только электроны. В [7] была рассмотрена простейшая модель адсорбционного центра, основанная на предположении, что таковым является определенный структурный дефект поверхности. Расчет показал, что, действительно, атомы газа могут вступать с такого рода дефектами в «квазихимическую» связь, что и приводит к адсорбции ***.

---

* Область предельно малых заполнений (формула (6) работы [6]) не представляет интереса, ибо соответствует заполнениям, практически не наблюдаемым.

** Это соображение было высказано С. З. Рогинским.

*** Термин «квазихимическая» употребляется потому, что соответствующее «соединение» не имеет, вообще говоря, ничего общего со своим аналогом в газовой фазе (если таковой аналог вообще существует).

При этом, в зависимости от состояния всей системы, связь может быть различных типов. Так, в конкретно исследованном в [7] случае адсорбции водородоподобных атомов возможны два типа связи, которые несколько условно можно назвать одно- и двухэлектронным. Первый случай имеет место тогда, когда адсорбирующийся атом попадает на положительно заряженный дефект (например, на атом примеси, отдавший валентный электрон в зону проводимости). Связь при этом осуществляется за счет «обобществления» валентного электрона адсорбированного атома (она подобна химической связи в ионе H_2^+).

Во втором случае адсорбирующийся атом попадает на нейтрализованный дефект, близ которого уже локализован электрон решетки. Последний наряду с валентным электроном адсорбированного атома участвует в образовании связи.

Естественно «двухэлектронная» связь оказывается значительно выгоднее «одноэлектронной», однако последняя все же возможна. Таким образом, формально один и тот же «центр» (данный дефект структуры) может обладать различными адсорбционными свойствами.

Крайне существенно, что переход от одного типа связи к другому есть, с точки зрения теории твердого тела, не что иное, как обычный переход электрона из зоны проводимости на локальный уровень (или наоборот). Иначе говоря, число ионизованных и нейтрализованных структурных дефектов (т. е. число центров с теми или другими свойствами) определяется условиями электронного равновесия в кристалле-адсорбенте и, следовательно, зависит от температуры, от общей концентрации дефектов (в частности, может быть, от концентрации посторонней примеси), а также, что особенно важно, от степени заполнения поверхности адсорбированными атомами. Действительно, сам процесс адсорбции связан с образованием новых локальных уровней, влияя таким образом на условия электронного равновесия. Другими словами, можно сказать, что каждый атом, адсорбированный на данном центре, определенную долю времени проводит в состоянии с прочной связью, а остальное время — в состоянии со слабой связью с данным центром, причем это распределение времени зависит от состояния всей системы.

Мы имеем здесь нечто похожее на случай, рассмотренный в предыдущем параграфе. Есть, однако, и одно принципиальное отличие: в системе, рассматриваемой сейчас, общее число адсорбционных центров остается постоянным (определяется «биографией» данного образца); электронные процессы приводят к изменению свойств центров. Таким образом, в исследуемом случае дело обстоит так, как если бы на поверхности имелось (притом в переменном числе) два типа адсорбционных центров. Естественно, изотерма адсорбции при этом получается отнюдь не лэнгмюровской. Как показывает расчет, в области малых заполнений мы имеем здесь параболическую изотерму типа (1).

Подчеркнем еще раз, что это обстоятельство обусловлено в данном случае не диссоциацией адсорбированных молекул, не силовым взаимодействием между ними, не неоднородностью поверхности (все три названных фактора предполагались отсутствующими), наконец, не переменным числом адсорбционных центров (как это было в случае, рассмотренном в предыдущем параграфе), а исключительно электронными процессами на поверхности, приводящими к тому, что за время пребывания атома в адсорбированном состоянии прочность его связи с данным центром способна меняться.

Следует отметить, что наличие адсорбционных центров с переменными свойствами отнюдь не является исключительной особенностью только рассмотренной в настоящем параграфе модели. Так же обстоит дело, например, при адсорбции на идеальной поверхности, если возможны как «одноэлектронная», так и «двухэлектронная» связь [8].

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АДСОРБЦИИ И «ЭФФЕКТИВНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ» ПОВЕРХНОСТИ

Как видно из всего изложенного, лэнгмюровские соотношения отнюдь не являются обязательными при адсорбции на однородной поверхности. Учет электронных процессов приводит к тому, что адсорбционные закономерности (например, изотерма адсорбции) могут иметь значительно более сложный вид, характерный для поверхности, существенно неоднородной.

Следует отметить, что все рассмотренные нами случаи являются нарочито упрощенными. Фактически оба исследованных фактора — и зависимость общего числа адсорбционных центров от степени заполнения и изменение свойств центров при заданном их числе — действуют одновременно, и изотерма адсорбции (на однородной поверхности) является более сложной.

Отступления от лэнгмюровских соотношений обычно трактуют либо как свидетельство неоднородности поверхности, либо как результат прямого силового взаимодействия между адсорбированными атомами или молекулами (противопоставляя часто одно объяснение другому). Мы видим, что в случае химической адсорбции эти две трактовки не являются единственно возможными, и противопоставление концепций «неоднородности» и «взаимодействия» не является правомерным. Действительно, при наличии адсорбционных центров с переменными свойствами можно с равным успехом говорить как об «эффективной неоднородности» (дело обстоит так, как если бы мы имели два типа центров), так и об «эффективном взаимодействии» («взаимодействие через электронный газ» [9]). И то и другое, однако, является не более чем способом выражаться. Понятия «неоднородность» и «взаимодействие» в данном случае сливаются, так что теряется четкое различие между ними. Они являются в данном случае двумя сторонами одного и того же механизма. Истинная физическая причина нарушения лэнгмюровских соотношений в данном случае состоит в том, что адсорбционный акт неизбежно сопровождается рядом электронных процессов, протекающих на поверхности кристалла-адсорбента, и адсорбированные атомы участвуют в этих процессах.

Существенно, что относительная роль того или иного из рассмотренных выше электронных факторов, обуславливающих отклонения от лэнгмюровских закономерностей, зависит от природы адсорбента и адсорбата. Поэтому вид изотермы химической адсорбции (на однородной поверхности) отнюдь не является универсальным, а представляет собой характеристику данной системы. Предположение об универсальной лэнгмюровской изотерме, обычно делаемое в теории адсорбции на неоднородных поверхностях, может быть обосновано лишь в тех случаях, когда всеми рассмотренными электронными процессами можно пренебречь (например, при физической адсорбции).

Сказанное ни в коей мере не направлено против теории неоднородной поверхности по существу. Неоднородность реальных поверхностей есть экспериментальный факт, поэтому все формулы работ [3—9] справедливы лишь для небольшого «элементарного участка», который рассматривается как «однородный», и должны еще быть усреднены по всей поверхности. В первом приближении (пренебрегая взаимным влиянием отдельных участков) это можно сделать при помощи хорошо разработанных методов теории неоднородных поверхностей [2]. Существенно лишь, что усреднять надо, вообще говоря, отнюдь не лэнгмюровские формулы, а другие, значительно более сложные и имеющие различный вид в различных конкретных случаях. Поэтому те «функции распределения», которые определяются из экспериментальных данных и которыми оперируют в современной теории неоднородных поверхностей, вообще говоря, характеризуют не истинную неоднородность, а суммарное отклонение от лэнгмюровских соотношений, обусловленное различными причинами.

В связи с этим ясно, что функция распределения (в случае химической адсорбции) не является характеристикой адсорбента как такового, а характеризует свойства адсорбционной системы — адсорбента и адсорбата — в целом. Следовательно, при одном и том же адсорбенте возможны различные «функции распределения» для разных адсорбированных веществ.

Отметим в заключение, что все сказанное в принципе справедливо не только для адсорбционных равновесий, но также и для адсорбционной кинетики. Так, например, в [6] и [9] было показано, что отклонения от лэнгмюровской кинетики могут быть обусловлены тепловым беспорядком на поверхности кристалла и изменением общего числа адсорбционных центров с температурой.

ВЫВОДЫ

В настоящей статье обсуждаются некоторые результаты ряда предыдущих исследований авторов. Основные выводы состоят в следующем:

1. Электронные процессы, протекающие при адсорбции, могут привести к отклонениям от лэнгмюровских адсорбционных закономерностей (на энергетически однородной поверхности и в отсутствие силового взаимодействия между молекулами адсорбтива).

2. Вид изотермы химической адсорбции на энергетически однородной поверхности не является универсальным, а, вообще говоря, зависит от природы адсорбата и адсорбента.

3. «Функция распределения» по теплотам адсорбции, обычно используемая в статистической теории неоднородных поверхностей, фактически характеризует свойства не только адсорбента как такового, а всей системы «адсорбент+адсорбат в целом.

Академия наук СССР
Институт физической химии,
Московский электротехнический
институт связи

Поступила
7.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, Acta phys.-chim. URSS, 1, 961, 1935.
2. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд-во АН СССР, Москва, 1948.
3. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 26, 1462, 1952.
4. В. Л. Бонч-Бруевич, Журн. физ. химии, 27, 663, 1953.
5. Ф. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа, вып. 7, стр. 360, Изд-во АН СССР, Москва, 1949.
6. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 27, 159, 167, 1953.
7. В. Л. Бонч-Бруевич, Журн. физ. химии, 27, 960, 1953.
8. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 28, 422, 1954.
9. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 24, 1068, 1950.

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛИ В ПРИСУТСТВИИ ДВУХ ДРУГИХ СОЛЕЙ С ОБЩИМ ИОНОМ. II.

Е. И. Познер и *В. К. Бирюкова*

В первой статье[1] были изложены основные положения по исследованию четырехкомпонентной системы NaCl, KCl, $MgCl_2$, H_2O, связанные с построением полей кристаллизации солей данной системы при помощи эмпирического уравнения

$$N_{X,\,н} = K(1 + a + b)^n. \qquad (1)$$

Лишним подтверждением приложимости указанного эмпирического уравнения к подобным системам является обработка экспериментального материала по исследуемой четырехкомпонентной системе, взятого из литературных источников других авторов при 25°. Обработка материала заключалась в вычислении молярных долей общего иона (хлора) при помощи эмпирических уравнений:

$$N_{X,\,н} = K_1\left(1 + \frac{b}{a} + \frac{1}{a}\right)^{n_1}$$

и кривых зависимости показателя степени n от отношения приведенных концентраций b/a, рис. 1 и 2. Обозначения.

$$a = \frac{m_{KCl}}{m_{NaCl}}, \quad b = \frac{2m_{MgCl_2}}{m_{NaCl}}.$$

Найденные молярные доли общего иона вычислялись по уравнению

$$N_{X,\,н} = \frac{m_{KCl} + m_{NaCl} + 2m_{MgCl_2}}{2\,(m_{KCl} + m_{NaCl}) + 3m_{MgCl_2} + 55{,}51 - 6\,m_{MgCl_2}}.$$

Результаты обработки приведены в таблице (стр. 1226).

Если сравнить вычисленные молярные доли общего иона с найденными, то расхождения самые различные. По мере увеличения численного значения отношения приведенных концентраций расхождение между молярными долями общего иона, вычисленными и найденными, увеличивается. Наибольшее расхождение, равное 17—20%, наблюдается при отношении приведенных концентраций b/a, равном 300 и 400. При значении b/a, равном 10, расхождение 8%. Это относится к первым 12 точкам (взято из работ Н. С. Курнакова[2]), лежащим на линии совместной кристаллизации нескольких солей. При этом полагаем точность метода достаточной, если расхождение между вычисленными и найденными молярными долями будет равно 1%, что соответствует расхождению в значении показателя степени в эмпирическом уравнении 0,01.

Как видно из таблицы, наименьшее расхождение между молярными долями, вычисленными и найденными, равное 1 и 2% и соответствующее численному значению b/a, равному 3 и 2. наблюдается у последних 10 точек, которые лежат внутри полей кристаллизации отдельных солей системы (из них точки 13—18 — Е. И. Познера [3], точки 19—22 — А. Б. Зда-

№ точки	Моли/1000 молей H_2O			Общая сумма г-экв.	N_{Cl}, н·10³			a	b	% расхождения N_{Cl}, н, найден. и вычисл. по уравн. полей		Донная фаза
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$		найд.	вычисл. по уравн. полей						
						NaCl	KCl			NaCl	KCl	
1	0,98	0,28	103,70	104,96	30,24	35,46	—	0,286	106,63	16,80	—	$NaCl + MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + карн.
2	1,90	5,73	70,40	78,05	19,05	—	21,88	3,015	37,05	—	14,80	NaCl + KCl + карн.
3	1,00	0,50	105,00	106,50	30,83	35,32	—	0,500	105,00	14,50	—	$NaCl + MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + карн.
4	45,97	19,66	—	65,63	10,40	10,38	10,65	0,428	—	0,20	2,40	NaCl + KCl
5	14,97	10,89	42,76	68,72	14,08	14,55	14,03	0,728	2,856	3,20	0,30	То же
6	6,18	7,19	62,23	75,60	17,45	18,85	18,97	1,163	10,05	8,00	8,70	» »
7	5,28	5,78	70,22	81,28	19,50	—	22,70	1,095	13,30	—	16,40	NaCl + KCl + карн.
8	—	6,05	72,64	78,69	—	—	—	—	—	—	—	KCl + карн.
9	3,35	3,34	75,44	82,13	20,52	23,05	—	0,998	22,52	12,30	—	NaCl + карн.
10	0,77	0,23	105,10	106,10	30,81	38,17	—	0,300	137,80	23,80	—	$NaCl + MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + карн.
11	0,82	—	104,38	105,20	—	—	—	—	—	—	—	$NaCl + MgCl_2 \cdot 6H_2O$
12	—	0,23	104,58	104,80	—	—	—	—	—	—	—	карн. + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
13	18,00	19,93	36,01	73,94	11,54	—	11,12	1,108	2,00	—	3,70	KCl
14	9,01	29,68	18,01	56,70	9,38	—	9,35	3,300	2,00	—	0,30	То же
15	9,01	19,07	45,08	73,16	11,53	—	11,84	2,118	5,00	—	2,60	» »
16	4,50	29,90	22,51	56,91	9,45	—	9,34	6,640	5,00	—	1,20	» »
17	28,77	9,01	45,03	82,81	12,80	12,47	—	0,313	1,565	2,50	—	NaCl
18	39,73	4,50	22,51	66,74	10,75	10,61	—	0,113	0,567	1,30	—	То же
19	34,36	9,48	18,91	62,75	11,22	11,09	—	0,269	0,550	1,00	—	» »
20	42,10	11,51	9,01	62,62	10,56	10,43	—	0,273	0,214	1,00	—	» »
21	11,55	23,68	18,91	54,14	9,99	—	9,89	2,050	1,637	—	1,00	KCl
22	15,40	27,62	9.48	52,50	9,18	—	9,09	1,794	1,615	—	1,00	KCl

новского [4—6]). Такая удовлетворительная сходимость молярных долей общего иона, вычисленных и найденных, даст подтверждение приложимости эмпирического уравнения (1), предложенного Е. И. Познером для систем «три соли с общим ионом — вода».

Если посмотреть в таблице на расхождения между молярными долями, вычисленными и найденными, то легко можно заметить, что оно повышается с увеличением численного значения отношения приведенных концентраций, т. е. с увеличением концентрации хлористого магния

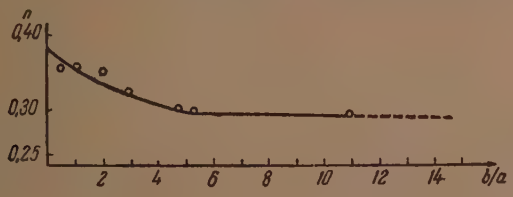


Рис. 1

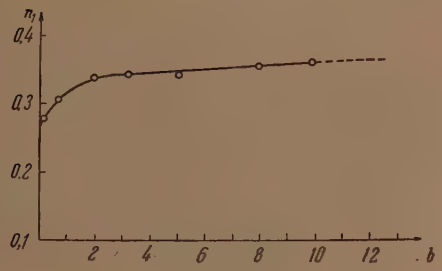


Рис. 2

в растворе. Но так как область высоких концентраций хлористого магния нами не исследовалась, то повышенное расхождение между молярными долями общего иона, вычисленными и найденными, в этой области можно предположительно объяснить некоторой зависимостью показателя степени n в эмпирическом уравнении не только от отношения приведенных концентраций b/a, но и от суммы их $a + b$. Это предположение требует дальнейшего уточнения и проверки.

ВЫВОДЫ

Обработка известного в литературе экспериментального материала по четырехкомпонентной системе NaCl, KCl, $MgCl_2$, H_2O при 25° еще раз подтверждает приложимость эмпирического уравнения (1) к системам «три соли с общим ионом — вода».

Академия наук Узб. ССР
Химический институт
Ташкент

Поступила
25.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Познер и В. К. Бирюкова Журн. физ. химии, 28, 1036 1954.
2. Н. С. Курнаков, Сборник работ лаборат. Института прикл. химии, 16, 24. 1932.
3. Е. И. Познер, Журн. физ. химии, 21, 377, 1947.
4. А. Б. Здановский, Журн. общ. химии, 19, 577, 1949.
5. А. Б. Здановский, Журн. физ. химии, 22, 1478, 1948.
6. А. Б. Здановский, Журн. физ. химии, 22, 1486, 1948.

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОНА В МЕТАЛЛЕ

Е. А. Каневский

В недавно опубликованной работе [1] был выяснен физический смысл электродного потенциала обратимого металлического электрода. Электродный потенциал характеризует электроны в металле, находящемся в равновесии с раствором, и представляет собой работу переноса электрона в бесконечность из такого металла, отнесенную к элементарному заряду.

В связи с новым определением физического смысла электродного потенциала возникла необходимость рассмотреть отношение между электродным потенциалом и другой величиной, характеризующей электроны в металле,— электрохимическим потенциалом электрона в металле.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Электрохимические потенциалы приобретают все большее значение в термодинамике многофазных систем, содержащих ионы и электроны. Вместе с тем в предыдущих работах мы избегали применения электрохимических потенциалов, так как имеются существенные расхождения в понимании смысла этих величин.

Сравним определение электрохимического потенциала в двух недавно опубликованных работах — в обзорной статье Херинга и Никольса [2], изданной в русском переводе в виде отдельной книги, и в статье Ланге [3], посвященной определению основных понятий электрохимии. В работе [2] дано следующее определение электрохимического потенциала электрона в металле:

$$\bar{\mu} = \mu - e\Phi_c, \tag{1}$$

где μ и e — соответственно химический потенциал и заряд электрона в металле, Φ_c — электростатический потенциал внутри проводника. Уточняя смысл последней величины, авторы указывают, что Φ_c представляет собою пространственное среднее микроскопического электростатического потенциала по объему, содержащему много атомов, но все же малому в макроскопическом смысле.

С другой стороны, Ланге дает общее определение электрохимического потенциала иона i в фазе 1, причем понятие «ион» является обобщенным и охватывает все частицы, имеющие электрический заряд, в том числе и электроны:

$${}_1\eta_i = {}_1\mu_i + {}_1\varphi z_i F = {}_1\mu_i + {}_1\psi z_i F + {}_1\chi z_i F, \tag{2}$$

где ${}_1\mu_i$ — химический потенциал иона i в фазе 1, ${}_1\varphi$ — внутренний электрический потенциал, ${}_1\psi$ — внешний электрический потенциал, ${}_1\chi$ — поверхностный потенциал фазы 1, z_i — число элементарных зарядов иона. На основании (2) электрохимический потенциал электрона в металле

$${}_m\eta_\omega = {}_m\mu_\omega - {}_m\varphi F = {}_m\mu_\omega - {}_m\psi F - {}_m\chi F. \tag{3}$$

Между этими определениями электрохимического потенциала имеются следующие различия: 1) согласно (2) электрохимический потенциал есть

величина, характеризующая определенный вид частиц в фазе. Определение (1) не связывает электрохимический потенциал с фазой, а считает его характерным для объема, малого в макроскопическом смысле; 2) согласно (2) электрическое слагаемое электрохимического потенциала само состоит из двух независимых слагаемых. Определение (1) не уточняет подобным образом смысл электрохимического потенциала.

Эти расхождения в понимании смысла электрохимического потенциала возникли давно. Известно, что понятие «электрохимический потенциал» ввели 23—24 года назад, независимо друг от друга, несколько авторов, причем с самого начала мнения Гуггенгейма [4], с одной стороны, Ланге и К. П. Мищенко [5], — с другой, разошлись в вопросе о том, имеют ли физический смысл отдельные слагаемые этой величины. По мнению Гуггенгейма [4, 6], физический смысл имеет только электрохимический потенциал, а разделение этой величины на слагаемые термодинамическим путем или на основании экспериментальных данных не может быть произведено. Не считая возможным такое разделение, Гуггенгейм утверждает, что термодинамическое определение контактной разности потенциалов невозможно ([6], стр. 132). Однако вопреки этому утверждению Гуггенгейма термодинамическое определение контактной разности потенциалов, данное другими авторами, получило широкое признание.

Особенно ясными являются термодинамические уравнения для контактной разности потенциалов, основанные на определении электрохимического потенциала, которое предложено Ланге и К. П. Мищенко. Одно из этих уравнений является определением внешней контактной разности потенциалов или вольта-потенциала по терминологии Шоттки, применяемой также в работах Ланге,

$$ {}_1\psi - {}_2\psi = \frac{{}_2\mu_i - {}_1\mu_i}{z_i F} + {}_2\chi - {}_1\chi, \tag{4} $$

где индексы 1 и 2 показывают, что данные величины относятся к фазам 1 и 2, индекс i — ион в обобщенном смысле. Второе уравнение является определением внутреннего контактного потенциала или гальвани-потенциала по терминологии Шоттки:

$$ {}_1\varphi - {}_2\varphi = \frac{{}_2\mu_i - {}_1\mu_i}{z_i F}. \tag{5} $$

Известно, что отсутствие четкого различия между внешним и внутренним контактным потенциалом явилось источником многих ошибок в электрохимии и теории поверхностных явлений. Уравнения (4) и (5), выведенные Ланге и К. П. Мищенко [5] из данного ими определения величины ${}_1\eta_i$, получившей позднее название электрохимического потенциала, имеют поэтому большое значение. Вместе с тем вывод подобных уравнений на основе определений электрохимического потенциала, данных Гуггенгеймом, Бренстедом и другими авторами, и в том числе на основе приведенного выше определения (1), невозможен, так как в этих определениях не уточнен или неправильно объяснен смысл электрического слагаемого электрохимического потенциала, не показано, что оно само состоит из двух слагаемых, одним из которых является внешний электростатический потенциал.

Уже одного этого достаточно, чтобы отдать предпочтение определению электрохимического потенциала, которое предложено Ланге и К. П. Мищенко. Вторым существенным преимуществом этого определения является четко указанная связь электрохимического потенциала с фазой, в которой находятся рассматриваемые частицы. Известно, что внешний электростатический потенциал характеризует фазу, которая

является электрическим проводником, в целом, а не некоторую часть этой фазы. То же относится и к внутреннему электрическому потенциалу. Характеристикой частиц в фазе, а не в некоторой ее части, является и химический потенциал. Поэтому определение электрохимического потенциала, введенное Ланге и К. П. Мищенко в феноменологическую термодинамику, должно сохраняться и в статистической термодинамике при рассмотрении фаз, являющихся электрическими проводниками и находящихся в состоянии термоданамического равновесия.

Однако терминология, предлагаемая Ланге [3] и фактически неиспользуемая другими авторами, является неудачной. Нельзя согласиться с предложением Ланге называть величину

$$\varphi = \psi + \chi \tag{6}$$

внутренним электрическим потенциалом фазы. Нецелесообразно называть внутренним электрическим потенциалом величину, составной частью которой является внешний электрический потенциал. Более рационально называть величину φ полным электрическим потенциалом фазы, а внутренним электрическим потенциалом называть величину, которую Ланге обозначает буквой χ. Последняя величина представляет собою разность электрических потенциалов, существующую в поверхностной области фазы и связанную с наличием двойных электрических слоев и ориентированных дипольных молекул. Впервые существование этой разности потенциалов было показано Я. И. Френкелем [7], причем этим автором было введено для нее название внутренний электрический потенциал. Это название является рациональным, так как внутренний электрический потенциал определяет величину электрической работы, которую необходимо затратить для удаления единичного заряда в бесконечность из внутренней области фазы.

Нельзя считать удачными также некоторые обозначения, применяемые Шоттки и Ланге. Для внешнего электростатического потенциала в весьма большом числе физических и физико-химических работ принято обозначение V. Нецелесообразно вместо этого обозначения применять другие обозначения, не имеющие никаких преимуществ. Нецелесообразно также применяемое Ланге обозначение χ так как буквой χ в теории электронной эмиссии часто обозначают работу выхода электрона [8], что может явиться источником недоразумений. Величина χ в работах Ланге совпадает с электрическим потенциалом фазы ψ, введенным нами на основании общих термодинамических соображений в другой работе [9]. Целесообразно сохранить это обозначение для внутреннего электрического потенциала фазы. Более удобно также указывать индексы с одной стороны символов.

С другой стороны, поскольку работа процесса и изменение термодинамического потенциала при обратном процессе имеют одинаковые знаки, уравнение (2) не нуждается в уточнении в этом смысле. С учетом этих замечаний мы принимаем определение электрохимического потенциала, введенное Ланге и К. П. Мищенко, как наиболее точное из данных до сих пор определений. Таким образом электрохимический потенциал частицы i в фазе f

$$\eta_{if} = \mu_{if} + z_i F(V_f + \psi_f) = \mu_{if} + z_i F \varphi_f, \tag{7}$$

где μ_{if} — химический потенциал частицы i в фазе f, z_i — число элементарных зарядов (положительное или отрицательное) частицы i, V_f — внешний электростатический потенциал, ψ_f — внутренний электростатический потенциал, φ_f — полный электростатический потенциал фазы f.

Электрохимический потенциал электрона в металле и электродный потенциал

Электрохимический потенциал был введен для заряженных частиц, как обобщение химического потенциала, который представляет собою частную производную термодинамических потенциалов по числу частиц или числу молей нейтральных частиц j в фазе f:

$$\mu_{jf} = \frac{\partial \Phi}{\partial n_{jf}} = \frac{\partial H}{\partial n_{jf}} = \frac{\partial F}{\partial n_{jf}} = \frac{\partial U}{\partial n_{jf}}. \qquad (8)^*$$

Для электрохимического потенциала считается правильным аналогичное уравнение

$$\eta_{if} = \frac{\partial \Phi}{\partial n_{if}} = \frac{\partial H}{\partial n_{if}} = \frac{\partial F}{\partial n_{if}} = \frac{\partial U}{\partial n_{if}}, \qquad (9)$$

где n_{if} означает число молей заряженных частиц i в фазе f.

Из уравнения (9) ясно, что электрохимический потенциал представляет собою изменение термодинамических потенциалов при увеличении n_{if} на единицу. Поэтому работа, затрачиваемая для удаления частицы i из фазы f в бесконечность,

$$(\alpha_{if})_\infty = -\frac{1}{N}\frac{\partial \Phi}{\partial n_{if}} = -\frac{\eta_{if}}{N}, \qquad (10)$$

где N—число Авогадро. На основании общего уравнения (10) работа удаления электрона из металла в бесконечность

$$(\alpha_{\omega m})_\infty = -\frac{1}{N}\frac{\partial \Phi}{\partial n_{\omega m}} = -\frac{\eta_{\omega m}}{N}. \qquad (11)$$

В том случае, когда металл является электронейтральным, уравнение (11) можно переписать так:

$$\frac{\eta_{\omega m}}{N} = -\alpha_{\omega m}, \qquad (12)$$

где $\alpha_{\omega m}$—обычная работа выхода электрона из металла, под которой подразумевают работу, затрачиваемую для переноса электрона из внутренней области металла в точку индиферентного газа или вакуума, расположенную непосредственно вблизи поверхности металла. В этом случае величина электрохимического потенциала электрона в металле известна, ибо работы выхода электрона из металлов измерены экспериментальным путем. Уравнение (12) в различных формах приводится в ряде работ, в том числе в уже упоминавшейся работе Л. Н. Добрецова [8].

Если металл не является электронейтральным, а имеет внешний электростатический потенциал V_m, то

$$(\alpha_{\omega m})_\infty \neq \alpha_{\omega m},$$

ибо помимо работы переноса электрона из внутренней области металла на его поверхность, т. е. помимо работы выхода электрона из металла, в этом случае $(\alpha_{\omega m})_\infty$ состоит еще из работы, связанной с переносом электрона с поверхности металла в бесконечность

$$(\alpha_{\omega m})_\infty = \alpha_{\omega m} - V_m{}^{\omega}, \qquad (13)$$

---

* Для краткости мы не указываем в уравнениях (8) и (9), что все остальные переменные, определяющие величины Φ, H, F и U, остаются неизменными.

где ω — заряд электрона. На основании (11) и (13) электрохимический потенциал одного электрона в металле, имеющем внешний электростатический потеициал V_m:

$$\frac{\eta_{\omega m}}{N} = -\alpha_{\omega m} + V_m\omega . \tag{14}$$

Легко убедиться, что уравнение (14) вытекает также из общего определения электрохимического потенциала, введенного Ланге и К. П. Мищенко. Действительно, согласно (7) при $V_m = 0$

$$\frac{\eta_{\omega m}}{N} = \frac{\mu_{\omega m}}{N} + \psi_m\omega, \tag{15}$$

а в том случае, когда $V_m \neq 0$,

$$\frac{\eta_{\omega m}}{N} = \frac{\mu_{\omega m}}{N} + \psi_m\omega + V_m\omega . \tag{16}$$

Следовательно, наличие внешнего электростатического потенциала приводит к появлению добавочного слагаемого в уравнении, выражающем величину электрохимического потенциала электрона в металле, и притом такого же слагаемого, какое появляется при $V_m \neq 0$ в уравнениях (13) и (14), являющихся следствием уравнения (10). Необходимо отметить, что из других определений электрохимического потенциала, в том числе из приведенного выше определения, выражаемого уравнением (1), этот вывод не вытекает, т. е. возникает противоречие между уравнением (10), правильность которого неоспорима, и определением электрохимического потенциала.

Из уравнения (14) ясно, что при $V_m \neq 0$ электрохимический потенциал электрона в металле не является физико-химической постоянной, однозначно характеризующей данный металл, а зависит от внешнего электростатического потенциала металла, который можно произвольно изменять.

При контактном равновесии разность внешних электростатических потенциалов фаз (контактная разность потенциалов) представляет собою, как известно, вполне определенную величину, не зависящую от геометрических размеров фаз. Эта величина V_{1-2} связана с внешними электростатическими потенциалами фаз 1 и 2, находящихся в равновесии $(V_1)_r$ и $(V_2)_r$, уравнением

$$U_{1-2} = (V_1)_r - (V_2)_r. \tag{17}$$

Из электростатических соображений следует, что

$$(V_1)_r = \frac{q}{c_1} \tag{18}$$

и

$$(V_2)_r = -\frac{q}{c_2}, \tag{19}$$

где q — количество электричества, переходящее, например, в фазу 1 из фазы 2 при установлении контактного равновесия, c_1 и c_2 — электрические емкости фаз, указанных индексами.

На основании уравнений (17), (18) и (19) легко показать, что

$$(V_1)_r = \frac{V_{1-2}}{1 + \frac{c_1}{c_2}} \tag{20}$$

и

$$(V_2)_r = -\frac{V_{1-2}}{1 + \frac{c_2}{c_1}}, \tag{21}$$

откуда ясно, что величины внешних электростатических потенциалов фаз, находящихся в равновесии, зависят от всех факторов, определяющих электрическую емкость фаз, в том числе от их геометрических размеров. При учете этого из уравнения (14) следует, что электрохимический потенциал электрона в металлах, находящихся в контактном равновесии в отношении электронов, не представляет собою физико-химической постоянной, однозначно характеризующей один из металлов или данную пару металлов.

Металлическая фаза полуэлемента (электрод) также находится в контактном равновесии с другой фазой — с раствором или расплавом. Поэтому электрохимический потенциал электрона в металле зависит от внешнего электростатического потенциала металлической фазы, появляющегося при установлении контактного равновесия. Однако данный случай существенно отличается от контактного равновесия двух металлов. Во-первых, внешний электростатический потенциал металлической фазы полуэлемента определяется контактным равновесием в отношении ионов, а не электронов. Во-вторых, объем одной из фаз, а именно раствора (расплава), является бесконечно большим.

Если бы раствор имел конечный объем, то переход в него (при электродном процессе) ионов одного знака вызывал бы появление весьма большого внешнего электростатического потенциала. Такое протекание электродного процесса принципиально отличалось бы от электродных процессов, происходящих в гальванических элементах, при обратимой работе которых внешние электростатические потенциалы всех фаз изменяются незначительно — только в связи с изменением концентрации ионов в растворе. Вместе с тем величины э. д. с. гальванического элемента и отдельных электродных потенциалов не зависят от геометрических размеров фаз, поэтому при термодинамическом рассмотрении отдельных электродных потенциалов мы не только вынуждены, но и имеем право принять, что объем раствора (расплава) является бесконечно большим.

Из уравнения (20) следует, что, если металлическая фаза имеет конечный объем, а объем раствора, находящегося с ней в равновесии, бесконечно велик, то внешний электростатический потенциал металлической фазы

$$(V_m)_r = V_{ml}, \tag{22}$$

где V_{ml} — контактная разность потенциалов металл—раствор, т. е. в этом случае внешний электростатический потенциал металлической фазы равен контактной разности потенциалов металл — раствор.

На основании (14) и (22) электрохимический потенциал электрона в металлической фазе полуэлемента

$$\frac{(\eta_{\omega m})_e}{N} = -\alpha_{\omega m} + V_{ml}\omega. \tag{23}$$

Величины $\alpha_{\omega m}$ и V_{ml} являются физико-химическими постоянными, характеризующими металл и данную систему, поэтому согласно (23) электрохимический потенциал электрона в металлической фазе отдельного полуэлемента является физико-химической постоянной, однозначно характеризующей данный полуэлемент.

Сопоставим эту величину с электродным потенциалом, который также является физико-химической постоянной, характеризующей полуэлемент. Как уже упоминалось выше, недавно дано новое определение физического смысла электродного потенциала [1], согласно которому электродный потенциал представляет собою работу переноса электрона в бесконечность из металлической фазы полуэлемента, отнесенную к элементарному электрическому заряду

$$\varepsilon_a = \frac{(\alpha_{\omega m})_\infty}{-\omega}. \tag{24}$$

Из уравнений (13), (22), (23) и (24) следует, что

$$\varepsilon_a = -\frac{(\eta_{\omega m})_e}{F} = \frac{(\eta_{\omega m})_e}{N}\,\frac{1}{\omega}\,. \qquad (25)$$

Таким образом, абсолютная величина электродного потенциала обратимого металлического электрода равна электрохимическому потенциалу электрона в металлической фазе данного полуэлемента, отнесенному к заряду электрона.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что наиболее точным является определение электрохимического потенциала, данное Ланге и К. П. Мищенко.

2. Показано, что электродный потенциал металлического электрода представляет собою электрохимический потенциал электрона в металлической фазе полуэлемента, отнесенный к заряду электрона.

Поступила
11.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 27, 296, 1953.
2. К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИИЛ, 1950, Revs. of Mod. Phys., 21, 185, 1949.
3. E. Lange, Zs. Elektrochem., 56, 94, 1952.
4. E. A. Guggenheim, Journ. Phys. Chem., 33, 842, 1929.
5. E. Lange, К. П. Мищенко, Zs. phys. Chem., (A), 149, 1, 1930.
6. Э. Гуггенгейм, Современная термодинамика, Госхимиздат, 1941.
7. Я. И. Френкель, ЖРФ-ХО, 49 (физ. отд.), 100, 1918.
8. Л. Н. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, Гостехиздат, 1950.
9. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 25, 854, 1951.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРИМЕНЕНИЯ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

I. ТЕОРИЯ МЕТОДА

М. Б. Нейман

Исследование механизма сложных реакций является трудной теоретической и экспериментальной задачей. Если на основе неполных экспериментальных данных выдвинуть гипотетический механизм процесса, складывающийся из ряда элементарных реакций, то легко, пользуясь законом действующих масс, написать систему дифференциальных уравнений, характеризующих кинетику процесса.

Однако проверка предполагаемого механизма путем сопоставления следствий, вытекающих из системы дифференциальных уравнений, с опытными данными весьма затруднена, так как упомянутая система уравнений в подавляющем большинстве случаев не может быть проинтегрирована.

Только в одном случае, а именно: в случае ряда последовательных мономолекулярных реакций, как показал около 50 лет назад А. В. Раковский [1], может быть получено полное решение кинетических уравнений в общем виде.

В более сложных случаях, в частности в случае стационарных цепных реакций, ввиду невозможности проинтегрировать систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику процесса, в настоящее время большинство исследователей пользуется приближенным методом стационарных концентраций, введенным в науку Боденштейном [2]. Этот метод, как известно, основан на предположении о том, что концентрации нестабильных промежуточных продуктов остаются постоянными в течение основного периода реакции. Гипотеза Боденштейна позволяет перейти от системы дифференциальных к системе алгебраических уравнений, которая в большинстве случаев может быть легко решена [3].

Около 10 лет назад Н. Н. Семенов [4] распространил метод стационарных концентраций на случай автоускоряющихся цепных реакций с разветвленными цепями. При всем значении этого метода для современной кинетики сложных реакций следует указать на некоторые серьезные его недостатки.

Во-первых, для построения и проверки основных кинетических уравнений и решения их по методу Боденштейна — Семенова необходимо экспериментально исследовать зависимость скорости реакции от концентрации всех исходных, конечных и основных промежуточных продуктов. При этом приходится решать трудную экспериментальную задачу количественного определения большого числа веществ, что необходимо для подведения материального баланса. Аналитические ошибки, которых трудно избежать в такой трудоемкой работе, могут привести к серьезным ошибкам при выборе наиболее вероятного механизма реакции [5, 6].

Во-вторых, метод Боденштейна — Семенова без полного анализа кинетики накопления всех промежуточных веществ не позволяет выяснить вопрос о соотношении скоростей образования и расходования отдельных, интересующих экспериментатора продуктов.

Метод меченых атомов позволяет, как известно, изучать кинетику прямой и обратной реакций в условиях термодинамического равновесия [7]. Поэтому нам представлялось чрезвычайно важным разработать такой метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических реакций, который позволял бы непосредственным опытом определять скорость образования и расходования любого промежуточного продукта, получающегося в сложной химической реакции.

Оказалось, что такая задача может быть решена, если может быть раз-

работан метод количественного определения и выделения в чистом виде из продуктов реакции интересующего нас вещества в виде какого-нибудь определенного химического соединения.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Предположим, что мы исследуем сложную химическую реакцию, в ходе которой образуется промежуточный продукт X по схеме:

$$\begin{array}{ccccc} \ldots\rightarrow A_1 & & & & B_1\rightarrow\ldots \\ & \searrow & & \nearrow & \\ & & X & & \\ & \nearrow & & \searrow & \\ \ldots\rightarrow A_2 & & & & B_2\rightarrow\ldots \end{array} \qquad (1)$$

Накопление продукта X можно описать дифференциальным уравнением

$$\frac{dx}{dt} = \sum k_i A_i - \sum k_i' x. \qquad (2)$$

В этом уравнении величины k_i и k_i', разумеется, могут зависеть от концентраций A_i и некоторых других участвующих в реакции веществ. Введя величины:

$$w = \sum k_i A_i \qquad (3)$$

и

$$k = \sum k_i', \qquad (4)$$

получим

$$\frac{dx}{dt} = w - kx. \qquad (5)$$

Если в некоторый момент времени внести в реагирующую смесь небольшое количество вещества X, меченного радиоактивным или нерадиоактивным (весовым) изотопом, то с течением времени содержание введенного изотопа в продукте X будет изменяться вследствие его разбавления вновь образующимся из A_i веществом X с другим содержанием меченых атомов.

В случае применения для метки радиоактивного изотопа, его относительное содержание, как известно, определяется по удельной активности α, измеряемой в имп./мин. мг. Ясно, что

$$\alpha = \frac{x^*}{x}, \qquad (6)$$

где x^* — количество радиоактивного изотопа, выраженное в имп./мин.

Если пренебречь изотопным эффектом, то скорость накопления со временем активного продукта X* будет описываться уравнениями, аналогичными по форме уравнениям (2)—(5), с теми же значениями коэффициентов k_i. Следовательно,

$$\frac{dx^*}{dt} = w^* - kx^*. \qquad (7)$$

Пусть удельная активность предшественников вещества X, т. е. молекул A_i, равна β. Тогда

$$w^* = \beta w. \qquad (8)$$

Учитывая уравнения (6) и (8), мы преобразуем уравнение (7) к виду:

$$\frac{dx^*}{dt} = \beta w - k\alpha x. \qquad (9)$$

С другой стороны, из уравнения (6) следует, что

$$\frac{dx^*}{dt} = \alpha\frac{dx}{dt} + x\frac{d\alpha}{dt}. \qquad (10)$$

Отсюда

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{dx^*}{dt} - \alpha\frac{dx}{dt}}{x} = \frac{\beta w - k\alpha x - \alpha\frac{dx}{dt}}{x}. \tag{11}$$

Подставляя значение $\frac{dx}{dt}$ из уравнения (5), получим

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\beta w - k\alpha x - \alpha w + k\alpha x}{x} = \frac{w(\beta - \alpha)}{x}. \tag{12}$$

В частном случае, когда меченый продукт X добавляется к системе неактивных реагирующих веществ, т. е. когда $\beta = 0$, последнее уравнение упрощается и принимает вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{\alpha w}{x} \tag{13}$$

или

$$\frac{d\ln\alpha}{dt} = -\frac{w}{x}. \tag{14}$$

Выделяя вещество X в различные моменты времени после добавки X* и определяя его содержание и удельную активность, мы можем найти эмпирические зависимости

$$x = f(t) \tag{15}$$

и

$$\alpha = \varphi(t). \tag{16}$$

Эти зависимости позволяют графическим методом или другими методами приближенных вычислений найти

$$\frac{dx}{dt} = f'(t) \tag{17}$$

и

$$\frac{d\alpha}{dt} = \varphi'(t). \tag{18}$$

Формула (13) позволяет теперь вычислить величину

$$w = F(t) = -\frac{f(t)\,\varphi'(t)}{\varphi(t)}. \tag{19}$$

Найдя w, легко вычислить kx по формуле (5)

$$kx = -\frac{f(t)\,\varphi'(t)}{\varphi(t)} - f'(t). \tag{20}$$

Таким образом, предлагаемый нами кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических реакций позволяет путем количественного определения и нахождения удельной активности только одного вещества X найти скорость его образования w и расходования kx.

Различные случаи изменения α со временем схематически представлены на рис. 1. Кривая *1* на этом рисунке отвечает случаю, когда $\alpha = \text{const}$ и, следовательно, $d\alpha/dt = 0$. Как следует из формул (13) и (19), в этом случае $w = 0$, т. е. вещество X практически вновь не образуется, а только расходуется. Скорость его расходования kx легко вычисляется по формуле:

$$kx = -\frac{dx}{dt}. \tag{21}$$

В более общем случае α падает со временем, как показывает кривая *2* на рис. 1. В этом случае сначала находят x по формуле (19), а потом kx по формуле (20). Случай возрастания α (см. кривую *3* на рис. 1) может быть реализован при проведении процесса с мечеными исходными продуктами при добавке немеченого промежуточного продукта X.

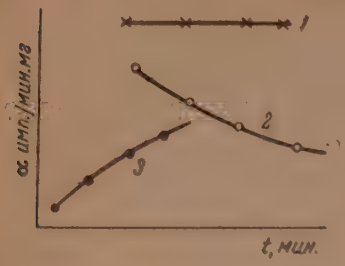


Рис. 1. Кривые зависимости α от времени

Случай стационарной концентрации X

В том случае, когда концентрация X не изменяется, т. е. когда применимо условие Боденштейна — Семенова, основные уравнения кинетического метода (5), (12) упрощаются и приводятся к виду:

$$w = kx, \tag{22}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\rho - \alpha). \tag{23}$$

Если в этом случае, проводя реакцию с немеченными исходными веществами, добавить немеченый продукт X и меченый продукт A, являющийся предположительно предшественником продукта X, то удельная активность этих продуктов должна изменяться, как показано на рис. 2.

Благодаря разбавлению неактивным продуктом, образующимся из исходных веществ, удельная активность β вещества A падает по кривой *1* рис. 2. В этом случае изменение величины A описывается уравнением:

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{\beta w_A}{A}. \tag{24}$$

Что касается удельной активности α вещества X, то в момент добавки активного вещества A, $\alpha = 0$. Далее величина α изменяется в согласии с уравнением (23), как показывает кривая *2* на рис 2. Ясно, что $d\alpha/dt > 0$ с начала процесса до тех пор, пока $\beta > \alpha$. В момент времени Θ, когда β делается равной α, величина $d\alpha/dt = 0$, т. е. кривая $\alpha = f(t)$ достигает максимума. При дальнейшем течении процесса $\beta < \alpha$ и $d\alpha/dt < 0$.

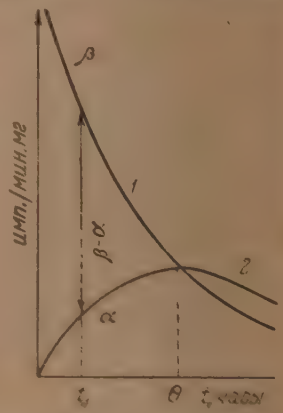


Рис. 2. Изменение со временем удельной активности β (кривая *1*) и α (кривая *2*)

Если эти соотношения подтверждаются экспериментом, то вещество A действительно является предшественником вещества X. Именно такой случай изображен на рис. 2.

Как видно из изложенного, кинетический метод позволяет устанавливать последовательность образования различных промежуточных продуктов.

Определение константы скорости реакции

Если в рассмотренном выше случае $x = \text{const}$ экспериментально определена зависимость α и β от времени (см. кривые *1* и *2* на рис. 2), то уравнение (23) позволяет вычислить константу скорости реакции k или ее обратную величину $\tau = \frac{1}{k}$ — среднюю продолжительность жизни вещества X.

Первый способ определения k и τ сводится к вычислению разности $(\beta - \alpha)$ и производной $d\alpha/dt$ по тангенсу угла наклона касательной (рис. 2).

Далее значения k и τ находятся по формуле:

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{\beta - \alpha}{d\alpha / dt}. \tag{25}$$

Подобные вычисления производятся для ряда точек и определяется среднее значение τ.

Второй способ определения величин k и τ понятен из рассмотрения рис. 3, на котором изображены те же кривые $\beta = f(t)$ и $\alpha = \varphi(t)$. Путем интегрирования уравнения (23) легко получить

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{\int_{\alpha_1}^{\alpha_2} d\alpha}{\int_{t_1}^{\theta} (\beta - \alpha) dt}. \tag{26}$$

Сначала определяют разность $\alpha_2 - \alpha_1$ и величину стоящего в знаменателе интеграла. Последняя равна площади S, заключенной между отрезками кривых AB и CB. Эта площадь на рисунке заштрихована и проще всего может быть найдена как сумма площадей, изображенных на рисунке прямоугольников. Как следует из формулы (26), величина k определяется делением $(\beta - \alpha)$ на S.

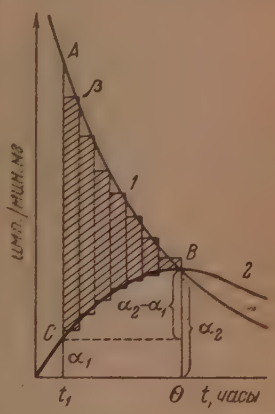


Рис. 3. Схема определения k и τ методом графического интегрирования. Кривые 1 и 2 показывают изменение β и α со временем

Третий способ определения k сводится к интегрированию уравнения (23), если известен закон изменения β со временем. Весьма часто β падает по закону:

$$\beta = Ae^{-k_1 t}. \tag{27}$$

Подставив это значение β в формулу (23), получим уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(Ae^{-k_1 t} - \alpha). \tag{28}$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\alpha = \frac{kA}{k - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-kt}). \tag{29}$$

Формула (29) показывает, что максимальное значение α отвечает моменту времени

$$t_{\text{макс}} = \frac{1}{k_1 - k} \ln \frac{k_1}{k}. \tag{30}$$

Если известно k_1 и $t_{\text{макс}}$, формула (30) позволяет вычислить величину k.

Уравнение (29) может быть легко преобразовано к более удобному для вычислений виду, если разложить в ряд стоящее в скобках выражение, воспользовавшись формулой:

$$e^{-kt} = 1 - kt + \frac{1}{2} k^2 t^2 - \frac{1}{6} k^3 t^3 + \cdots \tag{31}$$

Для малых величин kt можно ограничиться тремя первыми членами разложения, причем формула (29) приводится к виду:

$$\alpha = kAt - \frac{1}{2}(k_1 + k) kAt^2. \tag{32}$$

Значения величин kA и $\frac{1}{2}(k_1 + k)\,kA$ легко вычислить графически или при помощи метода наименьших квадратов, к чему сводится четвертый способ определения k и τ. При этом вычисление ведется по формулам:

$$kA = \frac{\sum \frac{\alpha_i}{t_i} \sum t_i^2 - \sum t_i \sum \alpha_i}{n \sum t_i^2 - \left(\sum t_i\right)^2}, \tag{33}$$

$$\frac{k}{2}(k_1 + k_2)\,A = \frac{\sum t_i \sum \frac{\alpha_i}{t_i} - n \sum \alpha_i}{n \sum t_i^2 - \left(\sum t_i\right)^2}. \tag{34}$$

Описанные четыре способа обработки экспериментальных данных приводят, разумеется, к одинаковым значениям k и τ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА КИНЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА

Экспериментальную проверку изложенного выше кинетического метода проще всего провести для случая стационарной концентрации промежуточного продукта X. Так как по Боденштейну — Семенову не изменяются со временем лишь концентрации таких промежуточных продуктов, продолжительность жизни которых весьма мала, то их выделение и определение удельной активности является в большинстве случаев трудно разрешимой задачей.

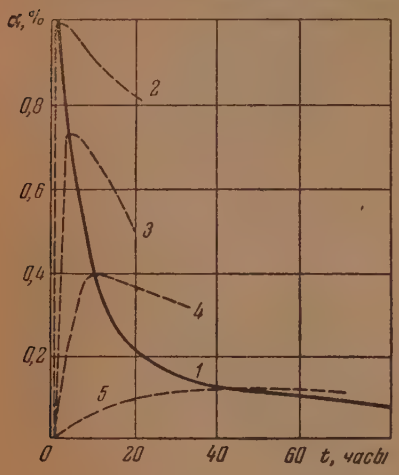


Рис. 4. Изменение со временем удельной активности фосфорных соединений: кривая *1* — в плазме крови, кривая *2* — в легких, кривая *3* — в почках, кривая *4* — в мышце и кривая *5* — в спинном мозгу белых крыс

В поисках наиболее доступного объекта для проверки кинетического метода в случае стационарных концентраций x мы остановились на примере биохимических процессов, связанных с обменом веществ в живом организме. В самом деле, если организм не растет и находится в нормальных условиях, то можно с достаточной точностью считать, что количества всех веществ в различных органах и тканях сохраняют постоянство. Это значит, что скорость синтеза различных веществ, приносимых кровью, равна скорости диссимиляции и отдачи продуктов распада в кровяное русло или в экскремирующие органы выделения.

Если ввести животному в вену меченое вещество, например $Na_2HP^{32}O_4$, то падение удельной активности фосфора в кровяном русле происходит по закону (27), как было показано в ряде биологических работ [8]. Простой расчет показывает, что в этом случае удельная активность фосфорных соединений в различных органах и тканях должна изменяться со временем по закону (23).

Опыты, поставленные нами для проверки кинетического метода на белых крысах, показали полную применимость выведенных выше зависимо-

стей для приближенного определения скорости обмена веществ в органах и тканях [9].

Наблюдавшиеся нами кривые изменения удельной активности фосфорных соединений в сыворотке крови, а также в некоторых органах и тканях белых крыс приведены на рис. 4. Удельная активность фосфора в плазме крови падает согласно формуле (27), как показывает кривая *1*.

Удельная активность фосфора в легких, почках, мышечной ткани и в спинном мозгу сначала возрастает до максимального значения, а потом начинает падать в согласии с формулой (23) (см. кривые *2—5*). В точках максимума удельные активности фосфора, выделенного из органов и из плазмы крови, равны друг другу. Различными методами по формулам (25), (26), (30) и (34) мы определили константы скорости обмена фосфора в ряде органов и тканей.

Среднее биологическое время пребывания фосфора в различных органах колеблется от 1 часа (легкие) до 200 часов (головной мозг). Кинетический метод позволил обнаружить, что скорость обмена веществ в органах и тканях белых крыс изменяется в широких пределах при введении в организм некоторых лекарственных и ядовитых веществ.

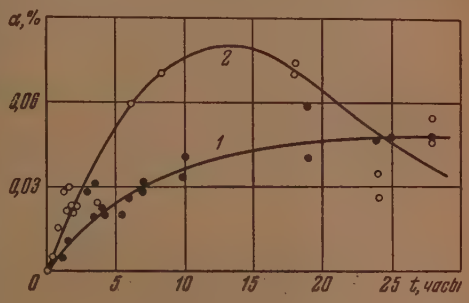


Рис. 5. Изменение со временем удельной активности фосфорных соединений в головном мозгу белых крыс: кривая *1* — в норме и кривая *2* — при звуковом раздражении

В более поздней работе, проведенной в лаборатории Л. В. Крушинского [10], кинетическим методом удалось показать, что скорость фосфорного обмена в головном мозгу белых крыс под влиянием воздействия звукового раздражения ускоряется примерно в 2 раза. Как видно из кривых, изображенных на рис. 5, эти опыты показали несомненную связь между высшей нервной деятельностью и обменом веществ в нервной ткани головного мозга.

Вышеуказанные работы показали плодотворность применения кинетического метода в химических и биохимических исследованиях в случае стационарной концентрации вещества X.

Методические трудности применения кинетического метода в общем случае химических реакций, когда концентрация промежуточного вещества X изменяется по сложному закону, были недавно преодолены в работе М. Б. Неймана и Г. И. Феклисова [11].

В этой работе кинетическим методом исследовалось поведение ацетальдегида в цепной реакции окисления бутана, причем удалось получить ряд новых результатов, которые, несомненно, будут способствовать выяснению механизма окисления углеводородов. Таким образом, имеющийся в настоящее время, правда, весьма ограниченный экспериментальный материал показывает перспективность применения кинетического метода для исследования механизма сложных химических и биохимических процессов.

ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА

Как следует из вышеизложенного, кинетический метод может применяться для решения ряда вопросов при исследовании сложных химических и биохимических процессов. Этот метод позволяет определять скорости образования и расходования промежуточных продуктов, устанавливать последовательность образования промежуточных веществ и нахо-

дить вещества, образующиеся параллельно из одного и того же предшественника. При помощи кинетического метода можно определить фактор индукции в сопряженных реакциях, изучать механизм инициирования, обрыва и разветвления в цепных реакциях, исследовать реакционную способность радикалов и выяснять другие детали механизма сложных гомогенных и гетерогенных процессов.

Универсальность кинетического метода применения меченых атомов, несомненно, будет способствовать его широкому применению для исследования механизма неорганических, органических и биохимических реакций.

Наибольших результатов, как нам кажется, можно ожидать от применения кинетического метода для изучения механизма реакций окисления, крекинга, полимеризации, изомеризации, гетерогенных реакций гидрирования, гидратации, этерификации и т. д.

Несомненна также перспективность применения кинетического метода для изучения биохимических процессов, в особенности процесса обмена веществ, влияния на него физических и химических воздействий, а также проницаемости гемато-энцефалического и других барьеров.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических и биохимических процессов.

2. Разработаны приемы расчета констант скоростей образования и расходования промежуточных продуктов реакций по данным, полученным при помощи кинетического метода.

3. Рассмотрены возможные применения кинетического метода для решения ряда задач при исследовании сложных реакций.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
20.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Раковский, Zs. phys. Chem., 57, 321, 1902.
2. M. Bodenstein, Zs. phys. Chem., 85, 329, 1913.
3. H. J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen, Dresden, 1938.
4. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 17, 187, 1943.
5. В. Я. Штерн, С. С. Поляк, Журн. физ. химии, 27, 950, 1953.
6. А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, ДАН, 91, 581, 1953.
7. J. Wilson, R. Dickinson, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 1358, 1937.
8. D. B. Zilversmit, C. Entenman, M. C. Fishler, J. L. Chaikoff, Journ. Gen. Physiol., 26, 333, 1943.
9. Г. Я. Городисская, М. Б. Нейман, С. И. Рыбакова, Р. Б. Шноль, ДАН, 69, 833, 1949.
10. М. Б. Нейман, Наука и жизнь, № 4, 14, 1951.
11. М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, ДАН, 91, 1137, 1953.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ НА СКОРОСТЬ ИОННЫХ И АТОМНЫХ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

I. ВЛИЯНИЕ УДЛИНЕНИЯ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПИ АЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛА НА СКОРОСТЬ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ГАЛОИДАЛКИЛА С ИОНАМИ ГАЛОИДА

М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов и В. Б. Миллер

В настоящее время общепризнана важность проблемы связи между строением молекул и их реакционной способностью. Следует подчеркнуть, что теоретические основы этого направления были заложены более 90 лет назад А. М. Бутлеровым, разработавшим теорию строения химических соединений [1]. А. М. Бутлеров неоднократно писал о необходимости принимать во внимание взаимное влияние отдельных атомов друг на друга [2].

Идеи А. М. Бутлерова о влиянии структуры на реакционную способность были развиты В. В. Марковниковым [3]. Обобщения, сделанные В. В. Марковниковым, в том числе его правило присоединения галоидоводородов к олефинам, широко используются в химических исследованиях. Идя по этому пути, один из основателей химической кинетики Н.А. Меншуткин выполнил классическую работу по исследованию влияния структуры радикала алкилиодида RJ на скорость его реакции с триэтиламином [4].

За последние 30 лет большое число работ по изучению активности галоидов, других атомов и атомных группировок в зависимости от структуры связанных с ними радикалов было выполнено, например, Б.В. Троновым [5, 6], П. Петренко-Криченко [7, 8] и рядом авторов за рубежом [9, 10].

К сожалению, упомянутые нами исследования не дают полной количественной характеристики кинетических свойств изученных реакций, что затрудняет, а в некоторых случаях делает совершенно невозможным обобщение и теоретическую трактовку полученных результатов. Поэтому представляло бы большой научный интерес систематическое изучение реакционной способности атомов, входящих в состав соединений разной структуры, на примере какой-нибудь простой реакции с известным механизмом. Приступая к такому исследованию, мы выбрали в качестве объекта изучения реакцию изотопного обмена галоидалкилов с ионами и атомами галоидов.

До настоящего времени в литературе опубликовано около 50 работ, посвященных изотопному обмену галоидов [11]. Следует, однако, отметить, что большинство опубликованных до сих пор работ по изотопному обмену имеет качественный характер. Исследователи часто занимались изучением случайных объектов и трактовали полученные результаты с точки зрения порочной «теории» резонанса и других идеалистических концепций.

Учитывая большое значение проблемы зависимости реакционной способности от структуры для дальнейшего развития теории А. М. Бутлерова, мы поставили перед собой цель собрать в настоящей работе дополнительный материал по влиянию структуры галоидопроизводных алифатического ряда на константы скорости и энергии активации их изотопного обмена. При постановке этой задачи мы считали необходимым, твердо придерживаясь основных положений теории строения А. М. Бутлерова, внести в проблему взаимного влияния атомов некоторые новые моменты, возникшие в связи с современным этапом развития химической науки.

В эпоху А. М. Бутлерова не было достаточных экспериментальных оснований для дифференцирования химических реакций различных типов. Поэтому А. М. Бутлерову, так же как и В. В. Марковникову, не было необходимости разбирать вопрос о воз-

можности различного влияния изменения структуры на реакционную способность в случае реакций различных типов.

Не так обстоит дело в настоящее время. В результате бурного развития химической кинетики в XX веке, и особенно после Великой Октябрьской социалистической революции, мы различаем следующие типы гомогенных химических реакций: реакции молекулярные (молекул с молекулами), ионные (ионов с молекулами или ионами) и радикально-цепные (идущие с участием атомов или радикалов).

Современные теоретические представления и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что молекулярные реакции в большинстве случаев идут гораздо медленнее, чем ионные и атомные реакции. Эти представления о типах реакций особенно четко развиты в работах Н. Н. Семенова [12—14].

Исходя из современных представлений о механизме химического процесса, мы поставили перед собой задачу сравнительного исследования скорости изотопного обмена одного и того же галоидалкила с молекулами, ионами и атомами галоида по реакциям:

$$RX + XX^* \rightleftharpoons RX^* + XX, \quad (1)$$

$$RX + X^{*-} \rightleftharpoons RX^* + X^-, \quad (2)$$

$$RX + X^* \rightleftharpoons RX^* + X. \quad (3)$$

Молекулярный обмен мы наметили проводить в циклогексановых растворах в темноте, атомный обмен также в циклогексановых растворах, генерируя атомы фотохимически, а ионный обмен в спиртоводных растворах галоидалкила и диссоциирующей на ионы галоидной соли.

В соответствии с выводами теории молекулярный обмен по реакции (1), как показали наши опыты, протекает много медленнее, чем ионный и атомный обмен по реакциям (2) и (3).

Исходя из указанных соображений, мы поставили перед собой задачу не просто исследовать влияние структуры на скорость изотопного обмена но решили провести сравнительное исследование влияния структуры ряда бромо- и иодопроизводных алифатического ряда на скорость их изотопного обмена с ионами и атомами соответствующих галоидов.

В настоящей статье изложены результаты наших опытов по исследованию механизма и скорости изотопного обмена $RX + X^{*-} = RX^* + X^-$, где X — бром или иод, а R — радикал нормального строения CH_3, C_2H_5 или C_3H_7.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для опытов применялись химически чистые препараты CH_3Br, C_2H_5Br, C_3H_7Br, CH_3J, C_2H_5J и C_3H_7J, которые очищались от примесей свободных галоидов многократным промыванием водным раствором сульфита. Возможные следы растворенного сульфита удалялись трехкратным взбалтыванием с дестиллированной водой. После этого галоидалкилы сушились хлористым кальцием и подвергались тщательной разгонке. Для опытов применялись средние фракции, обычно кипевшие в пределах 0,3—0,5°.

Температуры кипения и показатели преломления применявшихся в опытах веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы применявшихся веществ

Вещество	Т. кип., °C		n_D^{20}	
	Наши опр.	Лит. данные	Наши опр.	Лит. данные
CH_3Br	4,0	4,6	—	—
C_2H_5Br	38,3	38,0	1,424	1,424
C_3H_7Br	70,8	70,9	1,434	1,434
CH_3J	42,5	42,6	1,530	1,530
C_2H_5J	72,0	72,2	—	—
C_3H_7J	102,0	102,4	1,504	1,505

Как видно из приведенной таблицы, определенные нами константы практически совпадают с литературными данными [15], что свидетельствует о чистоте применявшихся в работе препаратов.

Растворы галоидалкилов и галоидных солей натрия готовились в этиловом спирте, содержащем 10% воды. Опыты по изучению кинетики обмена проводились в приборе, изображенном на рис. 1.

Реакционный сосуд *1* впаян в колбу *2*, через которую циркулирует вода из ультратермостата. Температура, измерявшаяся при помощи термометра *3*, поддерживалась постоянной, с точностью ± 0,1° С. К раствору галогенида натрия, помещенному в сосуд *1*, через воронку *4* приливалось рассчитанное количество спиртового раствора

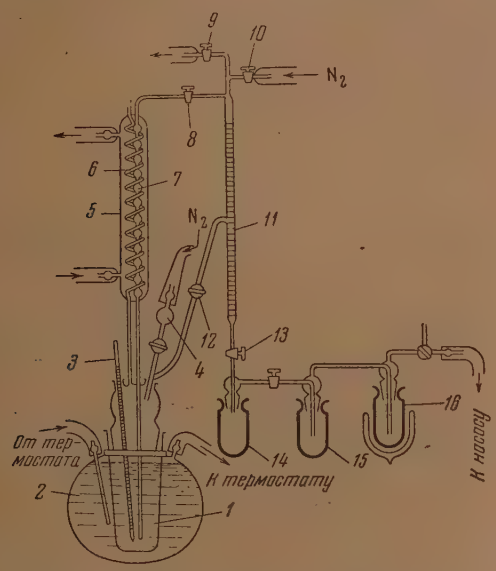


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики ионных реакций изотопного обмена. *1* — реакционный сосуд; *2* — термостат; *3* — термометр; *4* — капельная воронка; *5* — холодильник; *6* — змеевик; *7* — шариковый форштос; *8*, *9*, *10*, *12*, *13* — краны; *11* — бюретка, *14*, *15*, *16* — ловушки

галоидалкила. Отмечалось время смешения, и начинался опыт по изучению кинетики обмена. Концентрации реагирующих веществ обычно равнялись 0,1 моль/л. В различные моменты времени пробы отсасывались из реакционного сосуда в бюретку *11*, для чего достаточно было закрыть краны *10*, *12* и *13* и открыть краны *8* и *9*. Всегда отбиралось одно и то же количество жикости. Если в бюретку набиралась жидкость выше метки, то открывался кран *12*, и избыток раствора выливался обратно в реакционный сосуд. Отобранная проба выливалась из бюретки в ловушку *14* или в делительную воронку в зависимости от применяемого метода разделения компонентов.

В случае реакции $CH_3Br + NaBr^*$ бромистый метил отгонялся в вакууме при пониженной температуре, после чего бром, содержащийся в $NaBr^*$, осаждался в виде $AgBr^*$. Осадок $AgBr^*$ наносился равномерным слоем на бумажный фильтр, тщательно промывался и лакировался. Полученный образец служил для определения активности. При этом вводились поправки на просчеты и на самопоглощение.

В опытах с другими галоидалкилами разделение производилось методом экстрагирования галоидалкила циклогексаном или бензолом после прибавления к спиртовому раствору двойного объема воды. Специальные опыты показали, что галогенид натрия количественно отделяется от галоидалкила в результате трехкратного экстрагирования.

Водноспиртовая фракция титровалась 0,1 *N* раствором $AgNO_3$ по Кольтгофу в случае NaBr или по Фаянсу в случае NaJ. Осадки галогенидов серебра использовались для измерения активности, как описано выше.

Циклогексановый слой, содержащий галоидалкил, запаивался со спиртовой щелочью в ампулу и нагревался при 100° в течение 4 час., причем галоидалкил омылялся. При вскрытии ампулы циклогексан и спирт удалялись выпариванием. Раствор галогенида натрия и NaOH нейтрализовался уксусной кислотой, после чего ионы галоида

осаждались $AgNO_3$, как описано выше. Активность осадка AgX^* определялась на счетчике.

Во всех сериях опытов готовились «свидетели» — осадки AgX^*, полученные из исходных растворов активного NaX^*. При этом для приготовления «свидетеля» использовалось такое же количество NaX^*, какое отбиралось для определения каждой точки кинетической кривой. Полученные в результате измерения активности образцов и «свидетеля» данные позволяли рассчитать глубину обмена в зависимости от продолжительности реакции.

Для расчета константы скорости изотопного обмена необходимо знать механизм реакции.

МЕХАНИЗМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА RX + MX*

Изотопный обмен может происходить по одной из следующих схем.

а) Обмен по молекулярному механизму по схеме:

$$\underset{a}{RX} + \underset{c-x}{MX^*} \rightleftarrows \underset{x}{RX^*} + \underset{b}{MX}. \tag{4}$$

Здесь R — органический радикал, M — щелочной металл, X — атом галоида, a и b — концентрации обменивающихся веществ, c — общее количество радиоактивного изотопа, x — количество радиоактивного изотопа, перешедшего в результате реакции в галоидалкил.

Если обмен идет по молекулярному механизму, изменение активности галоидалкила со временем должно описываться уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a (c - x) - k_2 b x. \tag{5}$$

Константу скорости изотопного обмена в этом случае следует рассчитывать по формуле

$$k_1 = -\frac{2{,}3}{(a+b)\,t} \lg\left[1 - \left(1 + \frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]. \tag{6}$$

б) Обмен путем диссоциации галоидалкила на ионы по схеме:

$$\begin{gathered} RX \underset{k}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} R^+ + X^- \\ RX^* \underset{k}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} R^+ + X^{*-}. \end{gathered} \tag{7}$$

Нарастание активности галоидакила в этом случае описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k[R^+][X^-] - k_2[RX^*]. \tag{8}$$

Если коэффициент активности иона X^- равен f то из условия равновесия диссоциации галоидалкила следует, что

$$k[R^+] = k_2 \frac{[RX]}{[X^-]} = \frac{k_2 a}{fb}. \tag{9}$$

Подставив значение $k[R^+]$ из уравнения (9) в уравнение (8) и воспользовавшись прежними обозначениями, получим

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2 a}{fb} f(c - x) - k_2 x. \tag{10}$$

Скорость изотопного обмена в этом случае не зависит от коэффициента активности f. Интегрирование уравнения (10) приводит к следующему уравнению для расчета константы скорости изотопного обмена:

$$k_2 = -\frac{2{,}3b}{(a+b)\,t} \lg\left[1 - \left(1 + \frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]. \tag{11}$$

в) Обмен по молекулярно-ионному механизму по схеме:

$$RX + X^{*-} \overset{k_3}{\rightleftarrows} RX^* + X^-. \tag{12}$$

В этом случае кинетика изотопного обмена описывается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 fa(c - x) - k_3 fbx, \tag{13}$$

интегрирование которого приводит к формуле для расчета константы

$$k_3 = -\frac{2,3}{(a+b)ft} \lg\left[1 - \left(1 + \frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]. \tag{14}$$

г) Обмен путем обратимой реакции омыления по схеме:

$$\left.\begin{aligned} RX + OH^- &\underset{k}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} ROH + X^-, \\ RX^* + OH &\underset{k}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} ROH + X^{*-}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Из условий равновесия следует, что

$$k[ROH] = \frac{k_4 a[OH^-]}{fb}. \tag{16}$$

Воспользовавшись формулой (16), можно представить уравнение, описывающее накопление активности в галоидалкиле, в следующем виде:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_4 a[OH^-]}{fb} f(c - x) - k_4 x[OH^-]. \tag{17}$$

В этом случае f также сокращается, и для константы скорости изотопного обмена получается следующая формула:

$$k_4 = -\frac{2,3b}{(a+b)[OH^-]t} \lg\left[1 - \left(1 + \frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]. \tag{18}$$

Как видно из сравнения формул (6), (11), (14) и (18), при помощи кинетических опытов с различными значениями концентраций a и b реагирующих веществ и различными значениями pH среды можно определить, какой из перечисленных выше механизмов отвечает действительности.

Прежде всего наше исследование изотопного обмена $RX + NaX^*$, где $R = CH_3$, C_2H_5 или C_3H_7, а $X = Br$ или J, показало, что омыление галоидалкилов в условиях наших опытов идет черезвычайно медленно, и нарастанием концентрации ионов X^- в течение опыта можно пренебречь. Об этом свидетельствуют результаты титрования ионов Br^- и J^- в различные моменты времени. Часть полученных нами данных для примера приведена в табл. 2.

Таблица 2

Результаты титрования Br^- и J^- в различные моменты времени проведения реакции изотопного обмена

Вещество	T°C	t_0	Результаты титрования в различные моменты времени
$CH_3CH_2CH_2Br$	75	12,03	12,02; 12,05; 12,04; 12,04
$CH_3CH_2CH_2J$	20	24,83	24,81; 24,83; 24,56; 24,86; 24,84
CH_3CHJCH_3	60	8,1	8,03; 8,15; 8,11
CH_3CHJCH_3	20	8,80	8,90; 8,77; 8,80; 8,80; 8,75

Эти данные показывают малую вероятность того, что изотопный обмен исследованных нами галоидалкилов идет по механизму (2). Однако окончательное заключение о несоответствии механизма (2) реально происходящему процессу можно сделать лишь путем исследования влияния изменения pH на скорость изотопного обмена.

Такие опыты описаны Леру и Сегденом [16]. Некоторые данные этих авторов по скорости изотопного обмена $C_4H_9Br + LiBr^*$ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Константа скорости изотопного обмена $C_4H_9Br + LiBr^*$ при различных pH

T°K	pH				Δ%
	1,3	7,0	11,0	12,7	
303	7,5	7,3	—	—	3
307,5	—	9,8	11,1	—	13
317,5	—	21,6	—	22,6	5

Как видно из данных, приведенных в таблице, изменение pH в широких пределах, отвечающее изменению величины $[OH^-]$ на 11 порядков, практически не приводит к изменению константы скорости изотопного обмена. Таким образом результаты эксперимента не могут быть описаны форму-

Таблица 4

Кинетика изотопного обмена $C_3H_7Br + NaBr^*$ при 75°C

Концентрация моль/л	t мин.	имп./мин.		$\frac{x}{c}$	$k \cdot 10^5$		
		x	c		k_1 л/моль сек.	k_2 сек$^{-1}$	k_3 л/моль сек.
a = 0,1 . . . . . b = 0,0125	30	29	316	0,0918	62	0,062	73
	180	118		0,373			
	240	163		0,516			
	300	182		0,576			
a = 0,1 . . . . . b = 0,1	30	32	437	0,073	56*	5,6*	74*
	75	75		0,183			
	90	85		0,194			
	180	106		0,243			
	420	130		0,297			
a = 0,6 . . . . . b = 0,6	5	5	102	0,049	34	20	73
	15	17		0,166			
	60	42		0,412			
	130	50		0,49			
a = 1,0 . . . . . b = 1,0	15	27	201	0,134	27	27	71
	32	70		0,348			
	120	99		0,493			

* Пересчитано по экспериментальным данным, полученным при 79°C, используя значение $E = 18\,000$ кал/моль [17].

лой (18). Это значит, что изотопный обмен не связан с реакцией омыления галоидалкилов.

Для того чтобы сделать выбор между механизмами (1), (2) и (3), мы поставили ряд опытов по изучению кинетики изотопного обмена $C_3H_7Br + NaBr^*$ в 90%-ном этиловом спирте при 75° С. В этих опытах $[C_3H_7Br] = a$ изменялось от 0,1 до 1 моль/л, а $[NaBr] = b$ от 0,01 до 1 моль/л. Результаты наших опытов приведены в табл. 4.

Воспользовавшись данными, приведенными в табл. 4, мы рассчитали величины $\lg\left[1-\left(1+\frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]$ и отложили их значения в различные моменты времени на рис. 2. Экспериментальные точки ложатся на прямые, проходящие через начало координат, как это и должно иметь место в случае реакций изотопного обмена, независимо от их механизма. Использовав величины наклонов прямых, изображенных на рис. 2, мы рассчитали значения констант k_1, k_2 и k_3. Значение $-\frac{1}{t}\lg\left[1-\left(1+\frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]$ для расчета k_1 множилось на $\frac{2,3}{a+b}$, а для расчета k_2 на $\frac{2,3b}{a+b}$ в соответствии с формулами (6) и (11), причем в столбцах 6 и 7 табл. 4 приведены средние значения с учетом веса отдельных определений.

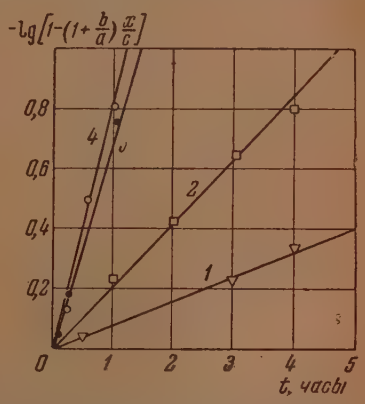


Рис. 2. Прямолинейные анаморфозы кривых изотопного обмена бромом между $CH_3CH_2CH_2Br$ и $NaBr^*$ при различных концентрациях реагентов. Прямая 1 — $a = 0,1$ моль/л; $b = 0,01$ моль/л; прямая 2 — $a = b = 0,1$ моль/л; прямая 3 — $a = b = 0,6$ моль/л; прямая 4 — $b = b = 1,0$ моль/л; $T = 75°C$

Из табл. 4 видно, что значения k_1 и k_2 не сохраняют постоянства при изменении концентраций реагирующих веществ. Это позволяет считать молекулярный механизм и механизм, связанный с диссоциацией галоидалкилов на ионы, не пригодными для объяснения кинетики изотопного обмена галоидалкилов с галогенидами натрия в изучавшихся нами системах.

Для расчета k_3 по формуле (14) необходимо знать величину f. Так как в литературе не описаны измерения коэффициента активности NaBr в спиртоводных растворах, мы приближенно определили эту величину путем измерения электропроводности растворов NaBr различной концентрации в C_2H_5OH, содержащем 10% воды [18]. Результаты наших измерений приведены в табл. 5.

Таблица 5

Определение коэффициента активности NaBr

c, моль/л	$\chi \cdot 10^4$	$\lambda = \frac{1000\chi}{c}$	$f = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
1,0	149,9	15	0,41
0,5	93,1	18,6	0,50
0,25	54,9	22,0	0,60
0,125	31,2	24,9	0,68
0,0625	17,5	28,0	0,76
0,03125	9,6	30,7	0,83
0,01042	3,6	34,7	0,94
0,0052	1,9	36,7	1,0

Величины f были нами использованы для расчета K_3 по формуле (14), причем и в этом случае при вычислении средних значений K_3 учитывались веса отдельных опытов. Как видно из рассмотрения столбца 8 в табл. 4, величина k_3 сохраняет постоянство с точностью $\pm 3\%$, несмотря на то, что концентрация NaBr изменялась в 100 раз.

Полученный нами результат позволяет считать, что изучавшийся нами изотопный обмен в смеси $CH_3CH_2CH_2Br + NaBr^*$, а также в других аналогичных системах, идет по молекулярно-ионному механизму.

Эванс и Сегден пришли к аналогичному заключению при изучении изотопного обмена в растворах бутилбромида и LiBr в ацетоне [19]. Однако они не сделали обобщающих выводов из своих экспериментальных результатов; в частности, они ошибочно считали, что в спиртовых растворах изотопный обмен идет по молекулярному

Рис. 3. Схема реакции изотопного обмена $RX + X^{*-}$

механизму. Между тем в их собственных опытах в спиртовых растворах при уменьшении концентрации NaJ от 0,023 до 0,00025 моль/л константа скорости, рассчитанная по нашей формуле (6), закономерно возрастала на 11%. Эта величина как раз соответствует возрастанию коэффициента активности ионов J^- при указанном увеличении разбавления, как видно из данных, приведенных в табл. 5.

Что касается до интимного механизма процесса, то весьма вероятно, что при реакциях изотопного обмена этого типа ион галоида подходит к молекуле галоидалкила со стороны, противоположной расположению атома галоида, как показано на схематическом рис. 3.

Согласно Поляни [20], реакция состоит в перемещении атома углерода C, соединенного с X, A, B и D, в направлении к иону X^{*-}, как указано на рис. 3 стрелкой. При этом атом C пересекает грань тетраэдра ABD, а электрон переходит к атому X. В результате происходит реакция изотопного обмена, и образуются конечные продукты CX^* ABD и X^-, изображенные в правой части рис. 3. Эта схема показывает, что энергия активации изотопного обмена $RX + X^{*-}$ связана с необходимостью преодоления энергетического барьера при прохождении атома C между заместителями A, B и D. Прочность связи C — X при этом играет второстепенную роль. Если эта схема, связанная с «выворачиванием» тетраэдра, верна, то реакция изотопного обмена оптически активных галоидалкилов должна сопровождаться их рацемизацией. Для проверки этого вывода Хьюс [21—23] с сотрудниками исследовал изотопный обмен нескольких оптически активных галоидопроизводных.

В табл. 6 найденные Хьюсом константы скорости изотопного обмена сопоставлены с константами скорости рацемизации.

Таблица 6

Сравнение скорости изотопного обмена со скоростью рацемизации галоидалкилов

Вещество	T°C	$k \cdot 10^5$ л/моль сек.	
		рацемизация	изотопный обмен
$C_6H_{13}CHJCH_3$	30	$2{,}88 \pm 0{,}03$	$3{,}00 \pm 0{,}25$
$\langle\bigcirc\rangle$—$CHBrCH_3$ . . .	30,2	$3{,}18 \pm 0{,}05$	$3{,}49 \pm 0{,}37$
$CH_3CHBrCOOH$	22	$5{,}82 \pm 0{,}06$	$5{,}72 \pm 0{,}30$

Как видно из таблицы, скорость рацемизации во всех случаях в пределах погрешности экспериментов совпадает со скоростью изотопного обмена. Это свидетельствует о том, что изотопный обмен $RX + X^{*-}$ в рассмотренных случаях идет по молекулярно-ионному механизму и сопровождается «выворачиванием» углеродного тетраэдра.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН АЛКИЛБРОМИДОВ С ИОНАМИ БРОМА

Как было указано во введении, настоящая работа посвящена исследованию изотопного обмена простейших первичных галоидалкилов нормального строения с ионами галоидов. Ниже описаны результаты наших опытов по обмену CH_3Br, CH_3CH_2Br и $CH_3CH_2CH_2Br$ с Br^{*-}.

Опыты по изучению кинетики изотопного обмена CH_3Br с $NaBr^*$ в 90%-ном C_2H_5OH мы провели при температурах 19,7; 37 и 50,8°С. Обмен проводился в ампулах, погружаемых после запаивания в ультратермостат. Во всех опытах концентрация реагентов была равна 0,1 моль/л. Результаты опытов приведены в табл. 7.

Прямолинейные анаморфозы кривых, возрастания активности CH_3Br (табл. 7), изображенные на рис. 4, позволяют судить о точности выполненных нами измерений.

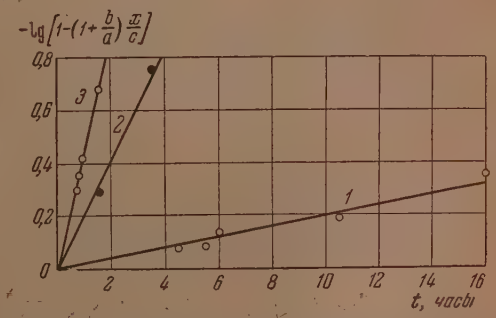


Рис. 4. Прямолинейные анаморфозы кривых возрастания активности CH_3Br (табл. 7)

Константы скорости изотопного обмена вычислялись по формуле (14). Наиболее вероятные значения констант вычислялись по методу наименьших квадратов с учетом веса отдельных определений. Так как относительные ошибки при вычислении констант по формуле (14) зависят от величины x/c, мы приписывали вычисленным значениям k_3 веса, обратно пропорциональные относительным ошибкам. Веса определений приведены в столбце 6 табл. 7. Наиболее вероятные значения k_3 приведены в столбце 8 таблицы, где в скобках указаны также средние квадратичные ошибки в относительных процентах.

Таблица 7

Кинетика изотопного обмена $CH_3Br + NaBr^*$; $a = b = 0,1$ моль/л

T°C	t, часы	Активность в имп./мин. x	Активность в имп./мин. c	$\frac{x}{c}$	Вес определения	$k_3 \cdot 10^5$ л/моль сек.	$\bar{k}_3 \cdot 10^5$ л/моль сек.
19,7	4,5	480	5870	0,08	0,35	7,8	
	6	840	5870	0,143	0,53	11,05	
	10,5	770	4290	0,18	0,68	8,25	9,4
	16,2	350	1260	0,28	1,0	9,8	(7,5%)
37	1,4	127	493	0,257	0,86	94,5	97
	3,5	213	493	0,43	0,85	99,5	(2,5%)
50,8	0,7	1380	5650	0,244	0,77	190	
	0,75	1560	5650	0,28	0,92	213	
	0,92	1640	2650	0,29	0,94	187	199
	1,5	2230	5650	0,39	0,97	205	(3,6%)

Таблица 8

Кинетика изотопного обмена $C_2H_5Br + Br^{*-}$ при 50°С; $a = b = 0{,}1$ моль/л; $C = 470$ имп./мин.

t, часы	x, $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$	$\frac{x}{c}$	Вес опред.	$k_3 \cdot 10^5$ л/моль сек.	$\bar{k}_3 \cdot 10^5$ л/моль сек.
3,7	63	0,135	0,48	18,4	
6	82	0,175	0,65	15,8	17
8	110	0,235	0,78	17,5	(4%)

Считая обратные величины этих ошибок мерой веса определений k_3 при различных температурах, мы вычислили по методу наименьших квадратов энергию активации реакции изотопного обмена $CH_3Br + Br^*$. Таким образом, было найдено наиболее вероятное значение энергии активации $E = 17\,500$ кал/моль.

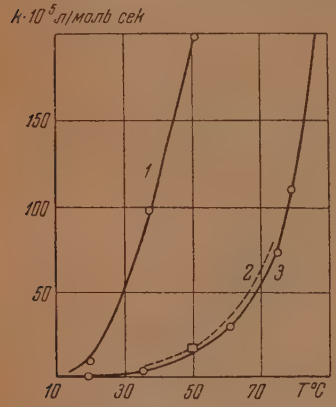


Рис. 5. Температурная зависимость скорости изотопного обмена с ионами брома: кривая *1* — CH_3Br, кривая *2* — CH_3CH_2Br и кривая *3* — $CH_3CH_2CH_2Br$

Опыты по изучению скорости изотопного обмена $C_2H_5Br + Br^{*-}$ в растворе 90%-ного этанола были проведены при 50°. Результаты этих опытов помещены в табл. 8.

Обработка полученных данных, произведенная, как указано выше, показала, что наиболее вероятное значение константы скорости изотопного обмена в этом случае $\bar{k}_3 = 17 \cdot 10^{-5}$ л/моль сек.

Этому значению $\bar{k}_3$ соответствует приближенное значение энергии активации $E \approx 18\,000$ кал/моль.

Результаты наших экспериментов по определению констант скорости изотопного обмена $CH_3CH_2CH_2Br + Br^{*-}$ в растворе 90%-ном C_2H_5OH при шести температурах приведены в табл. 9

По полученным данным методом наименьших квадратов была определена энергия активации этой реакции $E = 18\,400$ кал/моль.

На рис. 5 результаты наших опытов по определению скоростей изотоп-

Таблица 9

Зависимость скорости изотопного обмена $C_3H_7Br + Br^{*-}$ от температуры

T°C	a, моль/л	b, моль/л	$k_3 \cdot 10^5$ л/моль сек.	Квадратичн. ошибка σ %
19	0,23	0,12	0,46	13
35	0,1	0,1	3,6	8
61	0,1	0,1	30	9,5
75	(См. табл. 4)	(См. табл. 4)	73	2,7
79	0,1	0,1	111	6,4
100	0,1	0,1	478	3,3

ного обмена CH_3Br, C_2H_5Br и C_3H_7Br с ионами Br^{*-} изображены в координатах k и t.

Как видно из рисунка, максимальная скорость обмена наблюдается в случае CH_3Br, а минимальная — в случае C_3H_7Br. Константа скорости изотопного обмена для CH_3CH_2Br, определенная только при 50° С, лежит несколько выше кривой $k=f(T)$ для $CH_3CH_2CH_2Br$. Предполагаемая кривая зависимости k от T для этилбромида изображена пунктиром.

Таким образом, наши опыты приводят к заключению, что скорость изотопного обмена $RBr+Br^{*-}$ убывает по мере удлинения углеродной цепи радикала R. Этот эффект особенно велик при переходе от CH_3 к C_2H_5. Дальнейшее наращивание углеродной цепи уменьшает скорость изотопного обмена в значительно меньшей степени.

Для того чтобы установить, насколько общий характер имеет указанная закономерность, мы выполнили аналогичное исследование скоростей изотопного обмена простейших алкилиодидов с ионами иода.

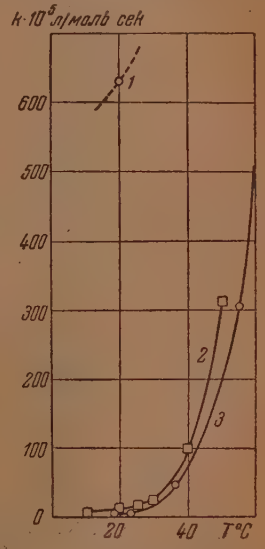


Рис. 6. Температурная зависимость скорости изотопного обмена с ионами иода: кривая 1 — CH_3J, кривая 2 — CH_3CH_2J и кривая 3 — $CH_3CH_2CH_2J$

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН АЛКИЛИОДИДОВ С ИОНАМИ ИОДА

Результаты нашего исследования скорости изотопного обмена CH_3J+J^{*-} в 90%-ном этаноле при 20° С помещены в табл. 10.

Найденная нами величина константы скорости обмена $k=630$ л/моль сек. хорошо согласуется со значением $k>400$, приводимым в работе Юлиусбургера, Топли и Вейса [24]. Иодистый метил обменивается быстрее всех галоидалкилов, исследованных в настоящей работе.

Константу скорости изотопного обмена иодистого этила с ионами иода мы не определяли, так как в опубликованных работах [25, 26, 27] приводятся удовлетворительно согласующиеся друг с другом результаты таких определений, как это видно из данных, сопоставленных в табл. 11.

Все значения констант, приведенные в таблице, получены из данных цитированных работ делением на f, так как авторы во всех случаях при расчете констант пользовались формулой (6), а не (11).

Таблица 10

Кинетика изотопного обмена CH_3J+J^{*-} при 20°С; $a=b=0{,}1$ л/моль; $c=6350$ имп./мин.

t, мин.	x, $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$	$\frac{x}{c}$	Вес. опред.	$k_2\cdot10^5$ л/моль сек.	$k_3\cdot10^5$ л/моль сек.
11	1330	0,21	0,72	588	
40	2280	0,45	0,75	687	
65	3090	0,486	0,4	654	630
120	3160	0,497	0,15	510	(3,6%)

Как видно из сравнения констант скорости изотопного обмена при 20° С, иодистый этил обменивается с ионами иода примерно в 40 раз медленнее, чем иодистый метил. Энергия активации реакции изотопного обмена $C_2H_5J+J^{*-}$ приблизительно равна 19000 кал/моль.

Таблица 11

Константы скорости изотопного обмена $C_2H_5J + J^{*-}$
$k_3 \cdot 10^5$ л/моль сек.

T°C	[25]	[26]	[27]	$\bar{k}_3 \cdot 10^5$
10	3,3	—	—	3
20	13,2	16	16	15
25	20	26	26	24
30	30,7	45	—	38
40	60	135	—	97
50	186	480	320	330

Таблица 12

Кинетика изотопного обмена $CH_3CH_2CH_2J + J^{*-}$;
$a = b = 0{,}05$ л/моль; $c = 7630$ имп./мин.

T°C	t, часы	x, $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$	$\frac{x}{c}$	Вес. опред.	$k \cdot 10^5$ л/моль сек.	$\bar{k}_3 \cdot 10^5$ л/моль сек.
19						8,15 (6,6%)
22,5						10,0 (4,5%)
35,9	3,5	1440	0,19	0,68	47	46,3 (3%)
	6,68	2140	0,28	0,92	44	
	8,0	2570	0,34	1,0	48	
55	0,35	1030	0,135	0,5	311	304 (1,2%)
	0,45	1220	0,16	0,57	298	
	0,75	1830	0,24	0,8	304	
80,6	0,117	2130	0,28	0,92	2440	2460 (0,8%)
	0,167	2660	0,35	1,0	2480	

Результаты наших опытов [28] по изучению кинетики изотопного обмена $CH_3CH_2CH_2J + J^{*-}$ приведены в табл. 12.

По данным, приведенным в таблице, мы рассчитали энергию активации этой реакции $E = 19\,300$ кал/моль.

Зависимость от температуры констант скоростей изотопного обмена CH_3J, C_2H_5J и C_3H_7J с ионами иода представлена на рис. 6.

Мы видим, что в случае алкилиодидов, как и в рассмотренном ранее случае алкилбромидов, удлинение углеродной цепи радикала замедляет реакцию изотопного обмена $RJ + J^{*-}$. При этом особенно сильный эффект наблюдается при переходе от CH_3J к C_2H_5J.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в настоящей работе данные показывают, что скорость изотопного обмена $RX + X^{*-}$, где X — атом галоида, падает при возрастании длины углеродной цепочки радикала. Это видно из табл. 13, где сопоставлены значения констант скоростей реакций алкилбромидов при 50° С и алкилиодидов при 20° С.

Как следует из теории активированного комплекса, константа скорости реакции выражается следующим образом:

$$k = e\frac{kT}{h}e^{\Delta S^{+}/R}e^{-E/RT}. \qquad (19)$$

Таблица 13

Константы скоростей изотопного обмена $RX + X^{*-}$
$k \cdot 10^5$ л/моль сек.

T°C	Соединение	Радикал		
		CH_3	C_2H_5	C_3H_7
50	RBr	200	17	14
20	RJ	630	13	10

Таким образом, изменение величины k при изменении структуры радикала R может зависеть от величины энергии активации E и энтропии активированного комплекса $\Delta S^{\neq}$. Значения этих величин, подсчитанные по нашим экспериментальным данным, приведены в табл. 14.

Таблица 14

Величины E и $\Delta S^{\neq}$ для некоторых реакций изотопного обмена галоидов

Галоидалкил	E $\frac{кал}{моль}$	$-\Delta S^{\neq}$ $\frac{кал}{моль\ град.}$
CH_3Br	17500	19,5
C_2H_5Br	~18000	~22,7
н-C_3H_7Br	18400	22,0
CH_3J	15400	19,5
C_2H_5J	~19000	~17,4
н-C_3H_7J	19300	13,3

Из данных таблицы, повидимому, следует, что изменения константы равновесия зависят от изменения и активационного барьера и энтропии активированного комплекса. Мы не имеем в настоящее время достаточных данных для установления связи между изменением структуры радикала R и изменениями $\Delta S^{\neq}$ и E. Тем не менее можно высказать предположение, что величина E в основном связана с высотой энергетического барьера, который необходимо преодолеть при прохождении атома C между тремя заместителями, чем обусловлена инверсия конфигурации при изотопном обмене RX с ионом X^-. В случае CH_3X атом C проходит через трехугольную грань тетраэдра, в вершинах которой расположены три атома водорода. В этом случае высота энергетического барьера минимальна. В случае C_2H_5 в вершинах этой грани расположены два атома водорода и радикал CH_3. Повидимому, замена одного из водородов радикалом CH_3 приводит к повышению энергетического барьера. Усложнение радикала, например замена метила этилом, приводит лишь к незначительному повышению барьера. Можно предположить, что замена метильными радикалами не одного, а двух атомов водорода в молекуле CH_3X еще в большей степени повысит энергетический барьер.

ВЫВОДЫ

1. Изотопный обмен предельных многогалоидных производных алифатического ряда с галогенидом натрия в спиртоводных растворах идет по молекулярно-ионному механизму, связанному с инверсией конфигурации.

2. Удлинение углеродной цепи радикала R приводит к торможению изотопного обмена алкилбромидов и алкилиодидов с ионами галоидов в спиртоводных растворах. Наибольший эффект наблюдается при переходе от радикала CH_3 к C_2H_5.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
20.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров, Ученые записки Казанского университета, вып. 1, изд. 1, 1—11, 1862.
2. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, Изд-во АН СССР, 1951.
3. В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях, Казань, 1869.
4. М. А. Меншуткин, Zs. phys. Chem., 5, 589, 1890.
5. Б. В. Тронов и А. И. Гершевич, ЖРФ-ХО, 59, 727, 1927.
6. Б. В. Тронов и Л. В. Лодыгина, ЖРФ-ХО, 62, 2165, 1930.
7. П. Петренко-Криченко и В. Опоцкий, ЖРФ-ХО, 59, 305, 1927.
8. П. Петренко-Криченко, ЖРФ-ХО, 61, 29, 1929.
9. H. Gilman, Organic Chemistry, N. Y., 1938.
10. L. P. Hammet, Physical Organic Chemistry, N. Y., 1940.
11. A. C. Wahl, N. A. Bonner, Radioactivity Applied to Chemistry, N. Y., 1951.
12. Н. Н. Семенов, Успехи химии, 20, 675, 1951.
13. Н. Н. Семенов, Успехи химии, 11, 641, 1952.
14. Н. Н. Семенов, Успехи химии, 22, 1953.
15. Справочник технич. энцикл., т. I, М., 1931.
16. L. Le-Roux, S. Sugden, Journ. Chem. Soc., 1279, 1939.
17. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 75, 419, 1950.
18. М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, Г. В. Максимова, ДАН, 85, 1289, 1950.
19. C. C. Evans, S. Sugden, Journ. Chem. Soc., 270, 1949.
20. E. Bergman, M. Polanyi, A. Szabo, Trans. Farad. Soc., 32, 843, 1936.
21. E. Hughes, F. Uuliusburger, S. Masterman, B. Topley, J. Weiss, Journ. Chem. Soc., 1525, 1935.
22. E. Hughes, F. Juliusburger, A. Scott, B. Topley, J. Weiss, Journ. Chem. Soc., 1173, 1936.
23. W. Cowdry, E. D. Hughes, T. P. Nevell, L. C. Wilson, Journ. Chem. Soc., 209, 1938.
24. F. Juliusburger, B. Topley, J. Weiss, Journ. Chem. Phys., 3, 437, 1935.
25. М. Б. Нейман, Р. В. Проценко, ДАН, 71, 327, 1950.
26. H. McKay, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 702, 1943.
27. H. Seelig, D. Hull, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 940, 1942.
28. М. Б. Нейман, Б. А. Кузнецов, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 92, 611, 1953.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ПО ДАННЫМ ДЛЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

С. Д. Громаков

Предлагаемые методы расчета различных свойств тройных систем по экспериментальным данным для двойных систем основаны на количественном выражении принципа непрерывности. В приложении к химическим равновесным системам принцип непрерывности получил широкое применение в конце XIX столетия. Наиболее четкое определение этого принципа в приложении к равновесным химическим системам дано основоположником физико-химического анализа Н. С. Курнаковым, именно:

«В функциях, определяющих состояние равновесий системы, существуют непрерывные соотношения между переменными значениями различных факторов равновесия — температурой, давлением, концентрацией слагающих систему веществ или компонентов и измеримыми свойствами однородных тел или фаз, участвующих в равновесии . . .» [1].

На основе идеи о непрерывности наше исходное положение, относительно фаз равновесной системы, можно сформулировать так: если фаза, участвующая в равновесии, одновременно принадлежит тройной и двойным системам, то свойства этой фазы в тройной системе являются зависимыми от свойств ее в двойных системах. Это положение, будучи вполне очевидным в общей формулировке, еще не дает указаний о характере этой зависимости свойств тройной системы от свойств двойных систем.

Задачей этой работы является установление характера этой зависимости, исходя из некоторых частных условий. В качестве примера нами взяты тройные взаимные системы

$$AX + BY = AY + BX + Q \text{ ккал/моль},$$

где A и B — катионы, X и Y — анионы солей.

Состав таких систем изображается в квадрате, а на перпендикулярах к квадратной диаграмме состава откладывают соответствующие свойства [2], которые образуют поверхность или ряд пересекающихся поверхностей. Обычно такие диаграммы изображают на плоскости путем ортогональных проекций, соответствующих избранным сечениям поверхности исследуемого свойства.

В результате анализа экспериментальных данных по тройным взаимным системам нами сделано следующее заключение. Если химическое взаимодействие между солями в тройной взаимной системе проявляется в такой же мере, в какой оно проявляется и в двойных системах, ее составляющих, то свойства взаимной системы определяются свойствами двух двойных систем по закону поверхности переноса. Это относится, в частности, к системам, образующим поверхность ликвидуса с одним полем кристаллизации.

Зависимость, выражаемую поверхностью переноса [3], поясним следующим образом (рис. 1). В плоскости XY располагается квадрат состава со стороной, равной единице (один моль). По аппликате наносится свойство — температура ликвидуса. Квадрат состава солью AX с температурой плавления T_1 располагается в начале прямоугольной системы пространственных

координат. Ликвидус двойных систем AX — BX и AX — AY, т. е. кривые T_1T_2, и T_1T_3 выражается соответственно уравнениями:

$$T_1T_2\begin{cases}t=\varphi(x),\\ y=0\end{cases} \quad \text{и} \quad T_1T_3\begin{cases}t=\tau(y),\\ x=0.\end{cases} \tag{1}$$

При параллельном перенесении кривой T_1T_2 вдоль кривой T_1T_3, или наоборот, получим поверхность ликвидуса

$$t=F_1(x,y)\equiv\varphi(x)+\tau(y)-T_1. \tag{2}$$

Поверхность, определяемая уравнением (2), и называется поверхностью переноса. Как доказывается в дифференциальной геометрии, такая поверхность может быть образована как параллельным перенесением кривой T_1T_2 вдоль кривой T_1T_3, так и, наоборот, — кривой T_1T_3 вдоль кривой T_1T_2. Ввиду этого справедливо соотношение (3), которое и применено в уравнении (2):

$$T_1=\varphi(0)=\tau(0). \tag{3}$$

Производя сечение поверхности (2) плоскостями AY — BY — T_3-T_4 и BX — BY — T_2-T_4 (рис. 1), получим в этих плоскостях кривые T_3T_4 и T_2T_4, отвечающие значениям ликвидуса двойных систем AY — BY и BX — BY, которые могут быть записаны соответственно уравнениями:

$$T_3T_4\begin{cases}t=\varphi(x)+\tau(1)-T_1,\\ y=1\end{cases} \quad \text{и} \quad T_2T_4\begin{cases}t=\tau(y)+\varphi(1)-T_1,\\ x=1.\end{cases} \tag{4}$$

Обратим внимание на то, что поверхность свойства (2) остается той же, независимо от выбора двойных систем, которые исходят из начала координат, т. е. независимо от того, какая из солей расположена в начале координат. Однако следует отметить, что нами не найдено таких тройных взаимных систем, у которых поверхность ликвидуса и соотношение между четырьмя двойными системами строго определялись бы уравнением (2). Таким образом, соотношение (2), строго говоря, будет иметь место только в том случае, если химическое взаимодействие между солями в тройной системе проявляется в такой же мере, в какой оно проявляется в двойных системах. Как показал анализ соответствующих взаимных систем, расхождение между опытными и расчетными данными, полученными при помощи уравнения (2), достигает 3—6% и более, причем максимальная разница приходится на двойные системы (4). Это с очевидностью указывает на то, что в тройных взаимных системах идет реакция обмена и равновесие сдвинуто в одну из сторон равенства. Расчет по уравнению (2) тем лучше согласуется с экспериментальными данными, чем меньше выражена реакция обмена.

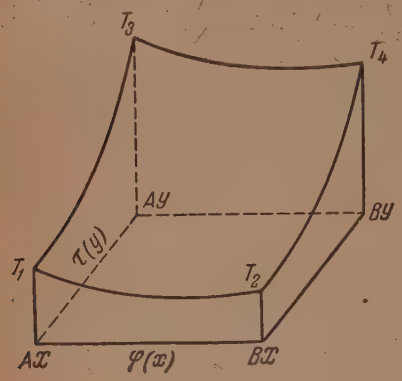


Рис. 1

По величине условного термохимического эффекта реакции довольно точно можно определить степень обмена (степень сдвига) на пространственной диаграмме [4]. На основании этого тройные взаимные системы подразделяют на обратимо-взаимные системы (тепловой эффект реакции от 0 до 2 ккал/мол, необратимо-взаимные (2—10 ккал) и сингулярные необратимо-взаимные системы с расслоением (выше 10 ккал). Наши расчеты применимы к обратимо-взаимным системам.

Поскольку и для обратимо-взаимных систем расчет по уравнению (2) дает большое расхождение с опытными данными, и максимальная разница приходится на двойные системы, мы задались целью ввести поправку в правую часть уравнения (2) с таким расчетом, чтобы полученная поверхность ликвидуса имела полное совпадение с экспериментальными данными всех двойных систем. Вполне очевидно, что введение поправок возможно неограниченным количеством способов и с различной степенью точности относительно совпадения расчетных и опытных данных для внутренних точек тройной системы. При выборе способа введения поправки мы руководствовались следующими соображениями. Ту же самую поверхность переноса (2) можно получить как линейную комбинацию уравнений, которые соответствуют кривым ликвидуса двойных систем T_1T_2, T_1T_3, T_3T_4 и T_2T_4. Затем, используя «форму» этой зависимости, уравнения кривых T_3T_4 и T_2T_4 заменяем уравнениями для кривых $T_3^*T_4^*$ и $T_2^*T_4^*$, которые отвечают экспериментальным данным двойных систем.

Итак, получим уравнение поверхности ликвидуса, линейно зависимое от четырех двойных систем. Пусть кривые $T_3^*T_4^*$ и $T_2^*T_4^*$ будут даны

$$T_3^*T_4^* \begin{cases} t = \psi(x), \\ y = 1 \end{cases} \quad \text{и} \quad T_2^*T_4^* \begin{cases} t = \sigma(y), \\ x = 1. \end{cases} \tag{5}$$

Аналогично тому, как было получено уравнение поверхности ликвидуса, удовлетворяющее двойным системам AX — BX и AX — AY, для систем AX — AY и AY — BY получим уравнение

$$t = F_2(x, y) \equiv \tau(y) + \psi(x) - T_3. \tag{6}$$

Сочетая (1) и (6) линейно по y в барицентрических координатах при стороне квадрата, равной единице, получим уравнение поверхности, удовлетворяющее трем двойным системам: AX—BX, AX — AY и AY — BY,

$$t = H_1(x, y) \equiv (1 - y) F_1(x, y) + yF_2(x, y). \tag{7}$$

Повторяя те же операции для систем AX — BX, BX — BY и AY — BY, получим соответственно

$$t = F_3(x, y) \equiv \varphi(x) + \sigma(y) - T_2; \tag{8}$$

$$t = F_4(x, y) \equiv \sigma(y) + \psi(x) - T_4; \tag{9}$$

$$t = H_2(x, y) \equiv (1 - y) F_3(x, y) + yF_4(x, y). \tag{10}$$

При выводах (6) — (10), аналогично соотношению (3), имеют место соотношения:

$$T_2 = \varphi(1) = \sigma(0), \; T_3 = \tau(1) = \psi(0), \; T_4 = \sigma(1) = \psi(1). \tag{11}$$

Наконец, комбинируя (7) и (10) линейно по x, получим искомое уравнение поверхности свойства с поправкой

$$\begin{aligned} t = F^*(x, y) \equiv (1 - x) H_1(x, y) + xH_2(x, y) = \\ = [\varphi(x) + \tau(y) - T_1] + y[\psi(x) - \varphi(x) + T_1 - T_3] + \\ + x[\sigma(y) - \tau(y) + T_1 - T_2] + xy[T_2 + T_3 - T_1 - T_4]. \end{aligned} \tag{12}$$

Относительно уравнений (7), (10) и (12) заметим, что они получены на основании тех же соображений, при помощи которых свойства двойной системы определяются через свойства однокомпонентных систем по аддитивному закону. Если в двойных системах свойство изменяется аддитивно (линейно), то эта зависимость выражается соотношением:

$$S = (1 - x) S_1 + xS_2, \tag{13}$$

где S, S_1 и S_2 — соответственно свойства смеси, первого и второго компонентов, а x — молярная доля второго компонента в смеси. Таким образом, так же как уравнение (13) выражает свойства двойной системы через свойства однокомпонентных систем, так уравнение (12) выражает зависимость свойства тройной системы от свойств двойных систем. В обоих уравнениях (12) и (13) представлена аддитивная зависимость.

Пользуясь уравнением (12), произведем расчет поверхности ликвидуса обратимо-взаимной системы, изученной В. П. Радищевым [5]:

$$KCl + NaBr = NaCl + KBr + 1{,}7 \text{ ккал}. \qquad (14)$$

Эта система представлена одной поверхностью ликвидуса. На рис. 2 изотермы, относящиеся к опытным данным, нанесены сплошными линиями.

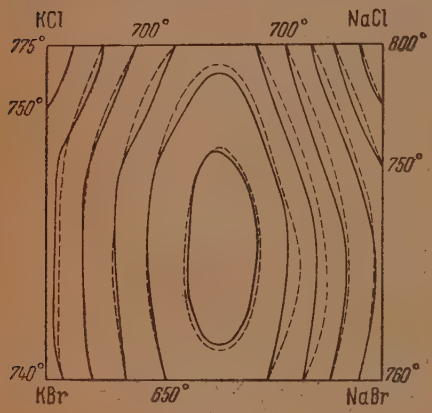


Рис. 2

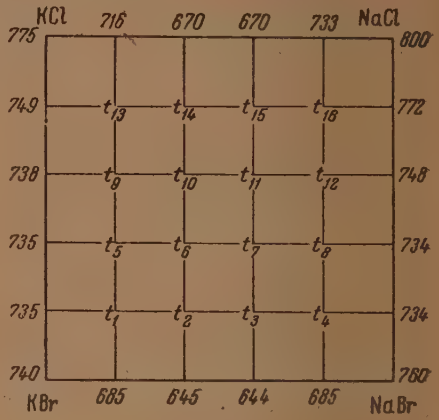


Рис. 3

На рис. 3 данные четырех двойных систем представлены через 0,2 моля. Данные температур ликвидуса сняты непосредственно с диаграммы. По данным, представленным на рис. 3, найдены полиномы пятой степени, именно:

для системы KBr — NaBr

$$\varphi(x) = 740 - \frac{5\cdot1134}{24}x - \frac{25\cdot439}{24}x^2 + \frac{125\cdot292}{24}x^3 - \frac{625\cdot41}{24}x^4 + \frac{3125\cdot2}{24}x^5; \qquad (15)$$

для системы KCl — NaCl

$$\psi(x) = 775 - \frac{5\cdot1500}{24}x + \frac{25\cdot184}{24}x^2 - \frac{125\cdot192}{24}x^3 + \frac{625\cdot104}{24}x^4 - \frac{3125\cdot12}{24}x^5; \qquad (16)$$

для системы KBr — KCl

$$\tau(y) = 740 - \frac{5\cdot262}{24}y + \frac{25\cdot211}{24}y^2 - \frac{125\cdot85}{24}y^3 + \frac{625\cdot17}{24}y^4 - \frac{3125}{24}y^5; \qquad (17)$$

для системы NaBr — NaCl

$$\sigma(y) = 760 - \frac{5\cdot1128}{24}y + \frac{25\cdot644}{24}y^2 - \frac{125\cdot166}{24}y^3 + \frac{625\cdot28}{24}y^4 - \frac{3125\cdot2}{24}y^5. \qquad (18)$$

В уравнениях (15) — (18) для удобства расчетов коэффициенты представлены произведением (в числителе) и во всех случаях, кроме сво-

бодного члена, делением на 24. Температуры плавления солей обозначены так: KBr — T_1, NaBr — T_2, KCl — T_3 и NaCl — T_4.

Заменяя в уравнении (12) входящие туда функции через их выражения (15) — (18), получим уравнение поверхности ликвидуса для взаимной системы (14), именно:

$$F^*(x, \tau) = 740 - \frac{5\cdot1134}{24}x + \frac{25\cdot439}{24}x^2 + \frac{125\cdot292}{24}x^3 - \frac{625\cdot41}{24}x^4 + \frac{3125\cdot2}{24}x^5 - \frac{5\cdot262}{24}y + \frac{25\cdot211}{24}y^2 - \frac{125\cdot85}{24}y^3 + \frac{625\cdot17}{24}y^4 - \frac{3125}{24}y^5 - \frac{5\cdot366}{24}xy + \frac{25\cdot623}{24}x^2y - \frac{125\cdot484}{24}x^3y + \frac{625\cdot145}{24}x^4y - \frac{3125\cdot14}{24}x^5y - 5xy. \quad (19)$$

Разрешая уравнение (19) при частных значениях y, именно, как нами принято, $\frac{1}{5}$, $\frac{2}{5}$, $\frac{3}{5}$, $\frac{4}{5}$, получим соответственно уравнения для отдельных сечений:

$$F^*\left(x, \frac{1}{5}\right) = 735 - \frac{6564}{24}x - \frac{5\cdot1572}{24}x^2 + \frac{25\cdot976}{24}x^3 - \frac{125\cdot60}{24}x^4 - \frac{625\cdot4}{24}x^5; \quad (20)$$

$$F^*\left(x, \frac{2}{5}\right) = 735 - \frac{6954}{24}x - \frac{5\cdot949}{24}x^2 + \frac{25\cdot492}{24}x^3 + \frac{125\cdot85}{24}x^4 - \frac{625\cdot18}{24}x^5; \quad (21)$$

$$F^*\left(x, \frac{3}{5}\right) = 738 - \frac{7080}{24}x - \frac{5\cdot326}{24}x^2 + \frac{25\cdot8}{24}x^3 + \frac{125\cdot230}{24}x^4 - \frac{625\cdot32}{24}x^5; \quad (22)$$

$$F^*\left(x, \frac{4}{5}\right) = 749 - \frac{7158}{24}x + \frac{5\cdot297}{24}x^2 + \frac{25\cdot467}{24}x^3 + \frac{125\cdot375}{24}x^4 - \frac{625\cdot46}{24}x^5. \quad (23)$$

Разрешая уравнения (20) — (23) для принятых нами значений x, равных $\frac{1}{5}$, $\frac{2}{5}$, $\frac{3}{5}$, $\frac{4}{5}$, получим расчетные данные температур ликвидуса для 16 отдельных составов, которые отмечены на рис. 3. Приводим расчетные данные (в скобках) в сопоставлении с экспериментальными:

T_{13}	T_{14}	T_{15}	T_{16}
700	652	648	712
(690,6)	(645,6)	(645,2)	(703,6)
T_9	T_{10}	T_{11}	T_{12}
680	630	630	693
(678)	(631,8)	(628,8)	(680,4)
T_5	T_6	T_7	T_8
677	628	620	674
(673,8)	(626,8)	(621,6)	(666,8)
T_1	T_2	T_3	T_4
680	633	626	676
(674,8)	(629,2)	(624)	(655)

На основании данных двойных систем и 16 рассчитанных точек построены графики, пользуясь которыми нанесены изотермы (прерывистые линии) на рис. 2.

Как видно из данных расчета 16 точек и построения на рис. 2, опытные и расчетные данные находятся в хорошем согласии. Максимальное расхождение не превышает 1,5—2%.

Приведенный расчет свойства взаимной системы для отдельных составов является трудоемким и требующим исключительной внимательности. Усложнение прогрессивно возрастает, если данные двойных систем взять через 0,1 моля, так как такие экспериментальные данные точно можно выразить лишь параболическим полиномом десятой степени. В связи с этим нами разработан весьма рациональный способ расчета по уравнению (12) с применением табличного (численного) выражения данных двойных систем. Этот способ очень прост и легко может быть усвоен из приведенных ниже примеров.

Первый пример. Пусть требуется вычислить температуру ликвидуса для точки состава T_5 (рис. 3). Она находится при значении $x = \frac{1}{5}$, $y = \frac{2}{5}$; частные значения функций двойных систем будут отвечать

$$\varphi\left(\frac{1}{5}\right) = 685,\ \psi\left(\frac{1}{5}\right) = 716,\ \tau\left(\frac{2}{5}\right) = 735 \text{ и } \sigma\left(\frac{2}{5}\right) = 734. \tag{24}$$

Заменяя в уравнении (12) входящие туда функции их значениями из (24), получим

$$t_5 = [685 + 735 - 740] + \frac{2}{5}[716 - 685 + 740 - 775] + \\ + \frac{1}{5}[734 - 735 + 740 - 760] + \frac{2}{5}\cdot\frac{1}{5}[760 + 775 - 740 - 800] = \\ = 673{,}8°\text{C}. \tag{25}$$

Второй пример. Для точки T_{11} при $x = \frac{3}{5}$, $y = \frac{3}{5}$ частные значения функций будут

$$\varphi\left(\frac{3}{5}\right) = 644,\ \psi\left(\frac{3}{5}\right) = 670,\ \tau\left(\frac{3}{5}\right) = 738 \text{ и } \sigma\left(\frac{3}{5}\right) = 748; \tag{26}$$

$$t_{11} = [644 + 738 - 740] + \frac{3}{5}[670 - 644 + 740 - 775] + \\ + \frac{3}{5}[748 - 738 + 740 - 760] + \frac{3}{5}\cdot\frac{3}{5}[760 + 775 - 740 - 800] = \\ = 628{,}8°\text{C}. \tag{27}$$

Третий пример. Для точки T_{15} при $x = \frac{3}{5}$ $y = \frac{4}{5}$ частные значения функций будут

$$\varphi\left(\frac{3}{5}\right) = 644,\ \psi\left(\frac{3}{5}\right) = 670,\ \tau\left(\frac{4}{5}\right) = 749,\ \sigma\left(\frac{4}{5}\right) = 772; \tag{28}$$

$$t_{15} = [644 + 749 - 740] + \frac{4}{5}[670 - 644 + 740 - 775] + \\ + \frac{3}{5}[772 - 749 + 740 - 760] + \frac{4}{5}\cdot\frac{3}{5}[760 + 775 - 740 - 800] = \\ = 645{,}2°\text{C}. \tag{29}$$

Поскольку точки состава, расположение по вертикалям и горизонталям (рис. 3), сохраняют постоянными некоторые значения, представленные в квадратных скобках, то расчет можно производить еще быстрее, т. е. вместо 1—2 час. довести до нескольких минут, тогда как расчет при помощи уравнений (15) — (23) занимает недели, месяцы.

Пользуясь сокращенным методом расчета, произведено вычисление температур ликвидуса для отдельных точек состава обратимо-взаимной системы, изученной А. П. Обуховым [6] (рис. 4):

$$\text{NaJ} + \text{KBr} = \text{NaBr} + \text{KJ} + 1{,}6 \text{ ккал}. \tag{30}$$

Расчет произведен для девяти точек состава, которые равномерно расположены (через 0,25) по всему квадрату и занумерованы в той же последовательности, что и для системы (14). Температуры ликвидуса, соответствующие двойным системам, указаны на рис. 4.

Получены следующие значения:

$$T_7 = 619{,}1 \qquad T_8 = 591{,}7 \qquad T_9 = 631{,}7$$
$$T_4 = 586 \qquad T_5 = 563{,}5 \qquad T_6 = 605{,}3$$
$$T_1 = 583{,}1 \qquad T_2 = 564 \qquad T_3 = 605{,}4$$

На всех последующих рисунках изотермы поверхности ликвидуса, нанесенные по опытным и расчетным данным, имеют то же обозначение, что и на рис. 2.

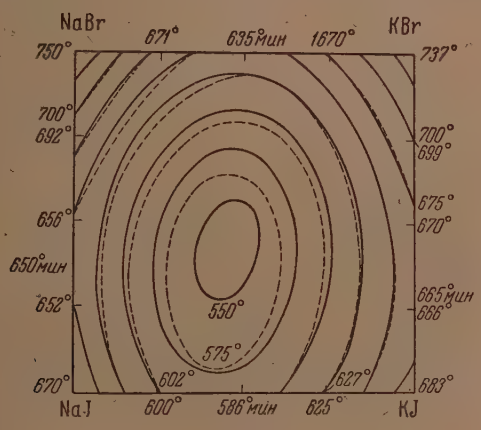


Рис. 4

Для данной системы (30) максимальное расхождение между опытными и расчетными данными равно 10° С и приходится на середину квадрата.

Если задаться условием, чтобы уравнение поверхности ликвидуса (12), зависящее от двойных систем, одновременно удовлетворяло экспериментально полученным данным одного или двух диагональных сечений, то можно получить практически совпадение между расчетными и опытными данными для всех составов. Следовательно, сочетая расчет с минимальным количеством экспериментальных данных (по тройным системам), можно значительно сократить трудоемкие исследования, которые связаны с изучением равновесных химических диаграмм «состав — свойство». Это обстоятельство исключительно важно при изучении многокомпонентных систем, так как позволяет рациональнее организовать проведение физико-химических измерений.

Представляет интерес сравнить расчетные [по уравнению (12)] и опытные данные для необратимо-взаимных систем, например,

$$AgCl + NaBr = AgBr + NaCl + 5{,}5 \text{ ккал}. \qquad (31)$$

Тепловой эффект реакции довольно большой, что указывает на значительное смещение равновесия в сторону образования солей AgBr и NaCl. Опытные и расчетные данные представлены на рис. 5. Расхождение с данными опыта выше 10%. Кроме того, по расчетным данным внешний вид поверхности ликвидуса существенно отличается от экспериментально

полученной диаграммы. Однако расчет по уравнению (12) и в этом случае не лишен интереса, так как позволяет определить «химизм» в данной системе.

Таким образом, изучая различные свойства тройных взаимных систем при изотермических условиях и сравнивая опытные данные с расчетными по уравнению (12), можно сделать вполне определенное заключение о наличии химического взаимодействия между компонентами в тройной системе. Следует ожидать, что такое применение уравнения (12) будет иметь важное значение.

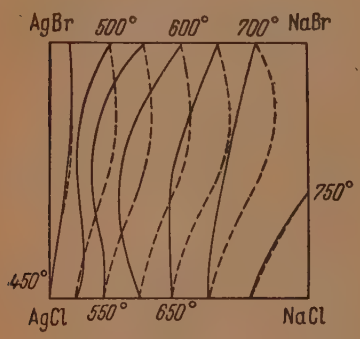


Рис. 5

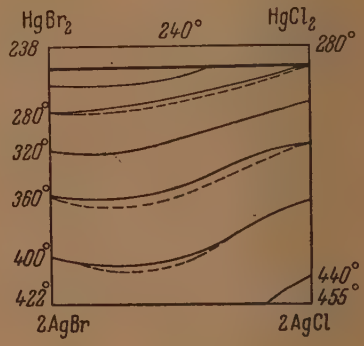


Рис. 6

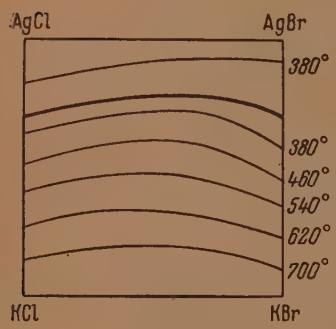


Рис.7

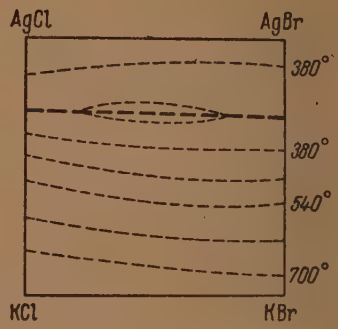


Рис. 8

В заключение укажем, что уравнения (7) и (10) могут быть применены для вычисления поверхности ликвидуса тройных взаимных систем, образующих два поля кристаллизации. На рис. 6 представлена обратимо-взаимная система

$$HgCl_2 + 2AgBr = HgBr_2 + 2AgCl + 1{,}4 \text{ ккал. [6]}. \tag{32}$$

Если ликвидус двойной системы AgBr — AgCl выразить через $\varphi(x)$, а ликвидус ветвей, исходящих от AgBr к $HgBr_2$ и от AgCl к $HgCl_2$, соответственно через $\tau(y)$ и $\sigma(y)$, то уравнение поверхности ликвидуса для данного поля будет

$$t = H(x, y) \equiv \varphi(x) + (1 - x)[\tau(y_1) - T_1] + x[\sigma(y) - T_2], \tag{33}$$

где T_1 и T_2 — температуры плавления соответственно AgBr и AgCl.

Расчет при помощи уравнения (33) производится двумя способами, аналогично тому, как это указывалось выше. Также производится расчет и для другого поля кристаллизации. Линия совместной кристаллизации определяется пересечением двух полей.

Как видно из рис. 6, расчет при помощи уравнения (33) также дает удовлетворительное совпадение с данными опыта.

Расчет при помощи уравнения (33) будет не пригодным для расчета поверхности ликвидуса необратимо-взаимных систем. Это с очевидностью показано на рис. 7 и 8 для системы

$$AgCl + KBr = AgBr + KCl + 3{,}7 \text{ ккал.} \qquad (34)$$

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод расчета поверхности ликвидуса и других свойств тройных обратимо-взаимных систем по экспериментальным данным для двойных систем на основании количественного выражения принципа непрерывности.

2. Разработан способ численного расчета свойств взаимных систем по экспериментальным данным для двойных систем. Этот способ очень прост и позволяет быстро производить необходимые расчеты.

3. Предложенные уравнения расчета могут быть использованы для определения химического взаимодействия между компонентами в тройных системах.

4. Сочетая расчетные данные с минимумом экспериментальных данных по тройным системам, можно рациональнее организовать проведение физико-химических исследований, что особенно важно при изучении многокомпонентных систем методами физико-химического анализа.

Казанский государственный университет

Поступила 27. X. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Акад. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, 4-е изд. АН СССР, 1940, стр. 22.
2. В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, 1947, стр. 712.
3. А. П. Норден, Дифференциальная геометрия, Учпедгиз, 1948, стр. 146.
4. А. Г. Бергман, Усп. химии, 5, 105, 1936.
5. В. П. Радищев, Журн. общ. химии, 5, 455, 1935.
6. А. П. Обухов, Техн. энц. справочник, т. 7, 208, 1931.

АДДИТИВНОЕ ОКРАШИВАНИЕ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $KCl - CdCl_2$

Л. М. Шамовский и М. И. Гостева

Как известно, электропроводность ионных кристаллов и коэффициент самодиффузии для катионов и анионов зависят от концентрации структурных дефектов в решетке и их подвижности. До последнего времени не существовало прямых методов для раздельного определения этих величин.

Кох и Вагнер [1] высказали гипотезу, по которой электропроводность кристаллов при невысоких температурах определяется миграцией неравновесных вакантных узлов, обусловленных присутствием в узлах решетки небольших количеств ионов двухвалентных металлов (Cd^{++}, Pb^{++}). Последние при образовании твердого раствора замещают в узлах решетки часть одновалентных ионов. В связи с этим в решетке появляются дополнительные вакантные катионные узлы. В определенных температурных пределах их концентрацию можно принять постоянной, поскольку она значительно выше равновесной концентрации вакантных катионных узлов при данных термодинамических параметрах. Отсюда авторы сделали вывод, что температурная зависимость для электропроводности или коэффициента самодиффузии в структурно-чувствительной части определяется только подвижностью дефектов, зависящей от величины энергии активации для миграции вакантных узлов. При высоких же температурах перенос ионов осуществляется преимущественно равновесными структурными дефектами, поскольку их концентрация в этих условиях превосходит соответствующее число вакантных узлов, образующихся в связи с присутствием примесей двухвалентных ионов. По представлениям Коха и Вагнера, высокотемпературная проводимость кристаллов определяется величиной равновесной концентрации дефектов и их подвижностью. Сравнивая относительные изменения электропроводности (или коэффициента самодиффузии) кристалла в зависимости от обратного значения абсолютной температуры в структурно-чувствительной и не чувствительной к структуре границах, авторы предложили способ раздельного определения энергии образования структурных дефектов и энергии активации для их пространственного перемещения.

Несмотря на то, что гипотеза Коха и Вагнера получила широкое распространение, она находится в противоречии со многими экспериментальными фактами и поэтому не может считаться достаточно обоснованной. Известно, что деформация кристаллов приводит к увеличению проводимости кристалла, хотя и не связана с изменениями в его составе [2]. Спрессованный образец поликристалла имеет более высокую проводимость в сравнении с электропроводностью той же соли в виде хорошо образованного монокристалла. Шапиро и Кольтгоф [3] доказали, что низкотемпературная проводимость бромистого серебра пропорциональна его активной поверхности. Она обусловлена миграцией ионов в поликристалле по границам зерен или вдоль поверхности блоков сверхструктуры в монокристалле. Нагревание поликристаллического конгломерата приводит к рекристаллизации, и его проводимость уменьшается.

Роль внутрикристаллических плоскостей в монокристалле отчетливо проявляется не только в электропроводности, но и в процессах фотолиза. Особенно наглядно это было показано в работах Ходжеса и Митчелла [4]. Примеси двухвалентных ионов как бы разрыхляют структуру кристалла и увеличивают внутреннюю его поверхность. Как показал Вест [5], добавка ионов кадмия к бромистому серебру ликвидирует отрицательный фотоэффект в кристаллах и увеличивает поверхностную проводимость ионов серебра.

Гипотезу Коха и Вагнера можно проверить, используя метод аддитивного окрашивания кристаллов. Этот способ при определенных условиях опыта позволяет определить равновесную концентрацию вакантных анионных узлов в решетке [6]. Если в кристалле находится некоторое число ионов кадмия, то в соответствии с гипотезой Коха и Вагнера в решетке появляется такое же количество неравновесных вакантных катионных узлов. Это обстоятельство приводит к существенному уменьшению числа вакантных анионных узлов, поскольку по условиям равновесия их произведение для

каждой заданной температуры постоянно. Избыточное число структурных дефектов должно удаляться из решетки в виде ассоциированных пар по механизму, разработанному Шоттки. Следовательно, по Коху и Вагнеру, для смешанных кристаллов $KCl(Cd^{++})$ следует ожидать значительного снижения предельной концентрации F-центров по сравнению с числом этих центров, образующихся в процессе аддитивного окрашивания хлористого калия, не содержащего примесей. Если же примеси «разрыхляют» структуру кристалла и увеличивают его внутреннюю поверхность, а не концентрацию структурных дефектов, то в этом случае предельная концентрация F-центров останется без изменений, такой же как и в чистом образце, но значительно увеличится концентрация коллоидных центров окрашивания в виде пленок металла на межкристаллической поверхности. В хорошо отожженном монокристалле KCl при высоких температурах такие пленки неустойчивы. Поэтому при быстром охлаждении аддитивно-окрашенного кристалла в нем сохраняется преимущественно F-полоса и лишь в небольшой доле так называемые R- и M-полосы*.

Зейтц [7] предполагает, что M-центры представляют собою F-центры, ассоциированные с парой вакантных узлов в решетке, а R-центры являются агрегатами из F-центров в виде F_2- или F_2^+-центров.

Как показали Скотт и Беп [8], освещение аддитивно окрашенного кристалла в пределах F-полосы приводит к некоторому превращению F- и M-центров в R-центры. При нагревании кристалла F-центры превращаются в R'-центры с характерной для них широкой полосой поглощения. Термическое превращение F-центров в R'-центры при 125° С достигается за 40 час., при 300° С оно заканчивается в 15 мин. При более высоких температурах указанное превращение становится еще более быстрым, но менее полным (40% или 455° С), а при температурах выше 500° С такого превращения вообще не наблюдается**. При средних температурах F- и R-центры находятся в гетерогенном равновесии [8], и поэтому они не могут рассматриваться как агрегаты из F-центров внутрикристаллической решетки.

Оптический метод определения концентрации F-центров в аддитивно-окрашенных кристаллах с высоким содержанием центров окрашивания дает обычно заниженные результаты, по сравнению с химическим методом их определения — по стехиометрическому избытку щелочного металла, так как часть F-центров в процессе охлаждения образца успевает превратиться в коллоидные образования [6].

Атомы щелочного металла, адсорбированные в виде тонких пленок на поверхности кристалла, обнаруживают в спектре поглощения полосу, ограниченную как со стороны красного, так и фиолетового участка [10]. По своему виду она вполне аналогична F-полосе. Положение максимума поглощения для металлических пленок зависит от их поверхностной концентрации [11] и свойств кристалла, с которым они связаны адсорбционными силами. Для щелочных металлов работа выхода электронов близка по своему значению энергии фотохимической или термической диссоциации F-центров, и поэтому по спектру поглощения аддитивно-окрашенных кристаллов не всегда возможно точно различить F-полосу от полосы для так называемых коллоидных центров. Их можно отличить по характеру процессов обесцвечивания.

Мы показали, что при нагревании аддитивно-окрашенного кристалла в насыщенных парах кадмия из решетки удаляются F-центры. При этом электроны, локализованные на вакантных анионных узлах, вследствие их термической диссоциации переходят через зону проводимости кристалла на более глубокие (в сравнении с F-центрами) уровни Ферми металличе-

---

* R-полоса имеет два максимума при 675 и 730 mμ, а максимум M-полосы находится при 820 mμ.

** Кинетика образования коллоидных центров была изучена Тейзеном и Скоттом [9].

ского кадмия, адсорбированного на поверхности. Миграция электронов из внутренних частей решетки на поверхность создает в кристалле некоторый градиент потенциала. Под влиянием этого потенциала катионы перемещаются из кристалла к его поверхности, где они разряжаются, и образующийся металл дает с кадмием соединение [6]. При таких условиях опыта окрашивание, связанное с наличием в кристалле металлических пленок, остается без изменений, поскольку атомы металла не имеют заряда и в электрическом поле не перемещаются. Только при длительном обесцвечивании кристалла могут быть удалены и коллоидные центры окрашивания. Такой процесс, однако, осуществляется не непосредственно, а через стадию предварительного превращения коллоидного типа окрашивания в F-центры.

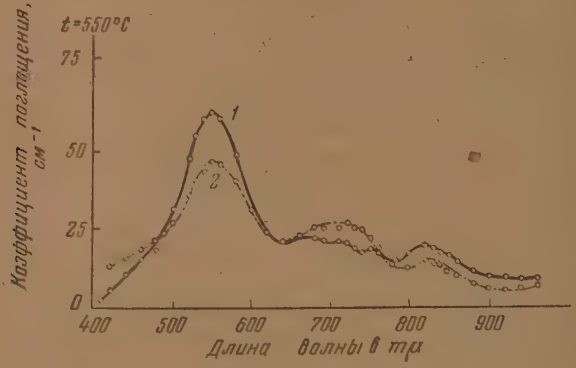


Рис. 1. 1 — KCl—K, $n_F = 3{,}4 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$; 2 — (KCl+ + 1%$CdCl_2$)—K, $n_F = 3{,}3 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$

Другой характер процессов обесцвечивания наблюдается при нагревании аддитивно-окрашенных кристаллов в атмосфере галоида. Так как атомы или молекулы галоида в решетке кристалла не растворяются, то они не могут вступать в непосредственное взаимодействие с F-центрами и служить подобно металлическому кадмию акцепторами для электронов. Молекулы или атомы галоида могут, однако, диффундировать по монокристаллическим поверхностям кристалла и вступать там в химическое взаимодействие со щелочным металлом. Таким образом, при нагревании в атмосфере галоида из кристалла удаляется металлическая фаза, а окраска, связанная с F-центрами, остается без изменений. Для подобных опытов наиболее подходящим объектом являются кристаллы хлористого калия, так как в них аддитивное окрашивание в атмосфере хлора не сопровождается образованием V-центров [12]. В других щелочно-галоидных солях этот метод использовать нельзя, так как в этих условиях в кристаллах появляются V-центры. Последние при нагревании кристалла диссоциируют. Освобожденные «дырки» рекомбинируют с электронами, возникающими при термической или оптической диссоциации F-центров, и образец легко обесцвечивается.

На рис. 1—3 приведены результаты измерений спектров поглощения кристаллов чистого хлористого калия после его аддитивного окрашивания в насыщенных парах различных щелочных металлов и последующего быстрого охлаждения. На тех же рисунках даны спектры поглощения смешанных кристаллов KCl — $CdCl_2$*, окрашенных в тех же самых условиях, как и чистые образцы.

* Концентрация $CdCl_2$ во всех случаях дана по количеству этой соли, введенной в расплав при выращивании смешанного кристалла. Спектральным анализом, выполненным в лаборатории проф. А. К. Русанова, в образце с большей концентрацией $CdCl_2$ было обнаружено ~ 0,01% Cd, а в другом образце с меньшей концентрацией — менее 0,003%.

При сопоставлении этих данных можно сделать следующие выводы:

1. Положение максимумов поглощения для смешанных кристаллов KCl (Cd^{++}), а также концентрация F-центров остаются без изменений при любых содержаниях ионов кадмия (пока сохраняется гомогенный твердый раствор) и, в пределах допустимых погрешностей в измерениях, остаются

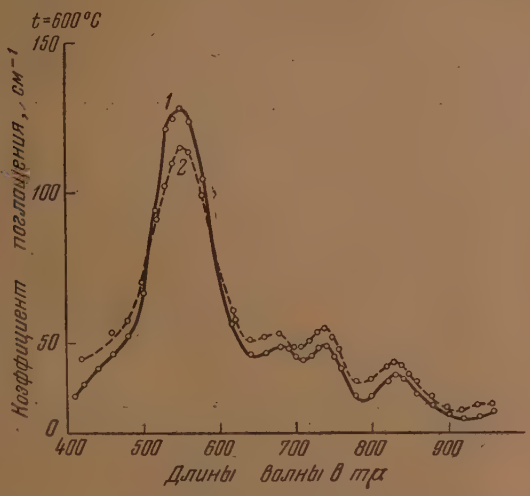


Рис. 2. 1 — KCl—Na, $n_F = 7{,}2 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$; 2 — (KCl+0,1% $CdCl_2$)—Na, $n_F = 8{,}6 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$

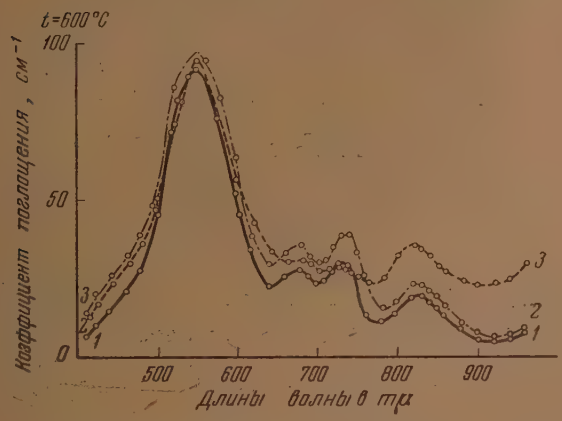


Рис. 3. 1 — KCl—Li, $n_F = 5{,}14 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$; 2 — (KCl + 0,1% $CdCl_2$)—Li, $n_F = 5{,}8 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$; 3 — (KCl + 1% $CdCl_2$) — Li, $n_F = 6{,}0 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$

такими же, как и для чистых кристаллов хлористого калия. По мере увеличения концентрации ионов кадмия уменьшается высота полосы поглощения, и соответственно с этим увеличивается ее полуширина. Отсюда можно сделать заключение, что гипотеза Коха и Вагнера не подтверждается и, следовательно, все выводы, сделанные на соответствующих предпосылках, нуждаются в пересмотре.

2. Относительная концентрация R- и M-центров в смешанных кристаллах выше, чем для чистого хлористого калия. Однако в данном случае

R- и M-центры не возникают за счет распада соответствующего числа F-центров, и, следовательно, они могут образоваться независимо. Так как общая концентрация стехиометрического избытка щелочного металла в аддитивно-окрашенном кристалле $KCl(Cd^{++})$ выше, чем в чистом KCl, то можно предполагать, что R- и M-центры, так же как R'-центры, соответствуют спектрам поглощения атомов калия на межкристаллических поверхностях кристалла. С этой точки зрения различное положение указанных полос поглощения можно объяснить прочностью связей на плоскостях различного кристаллографического направления и соответствующей концентрацией атомов металла в адсорбционном слое.

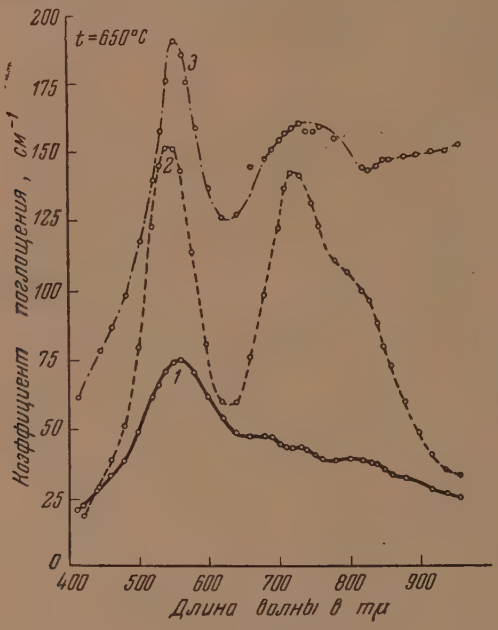


Рис. 4. *1* — ($KCl+1\%CdCl_2$) — K; *2* — KCl — Rb; *3* — KCl — Li

3. Поскольку спектр поглощения, как это видно из рис. 1, 2 и 3, не изменяет своего положения в зависимости от выбора щелочного металла, используемого при аддитивном окрашивании, то, следовательно, все центры окрашивания образуются из элементов самой решетки. Только при аддитивном окрашивании при высоких температурах в поверхностном слое кристалла появляются металлические частицы, которые проникают в образец по трещинам и внутрикристаллическим поверхностям. На рис. 4 приведены спектры поглощения поверхностных слоев аддитивно-окрашенного KCl. Здесь наряду с F-полосой обнаруживается интенсивное поглощение в красном участке спектра, свойственное металлическим частицам. Особенно наглядно различие в свойствах аддитивно-окрашенных кристаллов проявляется при исследованиях их обесцвечивания.

4. Кристаллы хлористого калия размером в 0,5 см³, содержащие $5 \cdot 10^{17}$ F-центров на 1 см³ при 500° С в насыщенных парах кадмия, полностью обесцвечиваются за 30 мин. В тех же условиях опыта образцы такого же размера, но имеющие в своем составе 0,1% $CdCl_2$, оставались окрашенными.

5. При обесцвечивании в атмосфере хлора наблюдается противоположная картина. В данном случае кристаллы с примесью кадмия быстро обесцвечиваются, в то время как чистые образцы хлористого калия стано-

вятся бесцветными только в тонком поверхностном слое, где, как известно, имеются трещины, благоприятствующие образованию коллоидных центров.

Эти опыты показывают, что смешанные кристаллы $KCl(Cd^{++})$ имеют более развитую внутрикристаллическую поверхность, благоприятствующую образованию коллоидных центров окрашивания, которые представляют собою различные агрегаты атомов металла, располагающихся в виде тонких пленок на межкристаллических поверхностях различного кристаллографического направления. Внутрикристаллические поверхности не возникают в ходе аддитивного окрашивания, а образуются в процессе выращивания образца. Таким образом, повышенную проводимость смешанных кристаллов $KCl(Cd^{++})$ в структурно-чувствительной области следует объяснять поверхностной миграцией большего числа катионов, соответственно с увеличивающейся межкристаллической поверхностью образца. В процессе выращивания кристалла ионы кадмия распределяются таким образом, что часть из них входит в состав твердого раствора, а другая часть откладывается на поверхности блоков или дислокаций. Если принять коэффициент распределения постоянным, то концентрация примесей, а следовательно, и величина межкристаллической поверхности, должна изменяться пропорционально количеству внесенных добавок. Отсюда непосредственно следует наблюдаемая опытом пропорциональность между электропроводностью кристаллов и концентрацией находящихся в них примесей [13]. Для объяснения этих фактов нет необходимости вводить предположения об образовании неравновесных вакантных узлов в решетке.

ВЫВОДЫ

Экспериментально установлено, что в кристаллах KCl с примесями ионов кадмия предельная концентрация F-центров, возникающая при их аддитивном окрашивании в насыщенных парах щелочных металлов, остается той же, как и в чистых образцах. Этот результат противоречит гипотезе Коха и Вагнера, используемой для оценки равновесной концентрации структурных дефектов и их подвижностей, получившей широкое распространение. Отсюда был сделан вывод, что при введении в состав KCl примесей двухвалентных ионов (Cd^{++}) увеличивается его внутрикристаллическая поверхность. Микрогетерогенная структура этих кристаллов благоприятствует образованию в них коллоидных центров окрашивания. Показано, что при обесцвечивании кристаллов F-центры удаляются электронным механизмом. Этот процесс ускоряется нагреванием образцов в атмосфере насыщенных паров кадмия. Напротив, обесцвечивание в атмосфере хлора способствует удалению из кристалла коллоидных центров. Таким образом, структурно-чувствительная проводимость кристаллов не связана с наличием в решетке неравновесных вакантных узлов, а объясняется миграцией ионов вдоль межкристаллических поверхностей.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
минерального сырья
Москва

Поступила
13.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Koch u. C. Wagner, Zs. phys. Chem. (B), 38, 295, 1937.
2. Z. Cynlai u. D. Hartley, Zs. f. Phys., 81, 560, 1933.
3. J. Shapiro a. M. Kolthoff, Journ. Chem. Phys., 15, 41, 1947.
4. J. Hodges a. Mittchell, Phil. Mag., 349, 351, 1953.
5. W. West, Fund, Mechanisms of Photogr. Sensitivity, 1951, стр. 99.
6. Л. Шамовский, Л. Рыбакова и М. Гостева, ДАН, 91, 67, 1953.
7. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., 18, 384, 1948.
8. A. Scott a. L. Bupp, Phys. Rev., 79, 341, 1950.
9. F. Theisen a. A. Scott, Journ. Chem. Phys., 20, 529, 1952.
10. Н. Мотт и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, 1950, стр. 90.
11. Ж. Де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, 1936, стр. 109.
12. E. Mollwo, Ann. d. Phys, 29, 394, 1937.
13. H. Etzel a. R. Maurer, Journ. Chem. Phys., 18, 1003, 1950.

КИНЕТИКА ДЕГИДРИРОВАНИЯ н-БУТАНА

Г. Д. Любарский, С. К. Мериляйнен и С. Я. Пшежецкий

Одной из центральных проблем современной химической кинетики является выяснение зависимости между строением молекул и их реакционноспособностью. Количественная характеристика последней может быть получена из данных о кинетике химических реакций. Наиболее наглядные и сопоставимые результаты может дать изучение кинетики идентичных реакций молекул, различающихся своим строением.

Для углеводородов с открытой цепью фактором, существенно определяющим их реакционноспособность, является наличие двойных связей C=C. Изучение кинетики одной и той же реакции различных углеводородов, отличающихся между собой наличием или отсутствием двойной связи, должно дать некоторые количественные характеристики влияния последней на реакционноспособность этих углеводородов. С этой точки зрения, представляет интерес реакция отщепления водорода от молекул парафиновых и олефиновых углеводородов, сопровождающаяся образованием двойной связи.

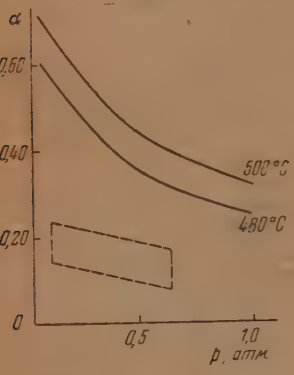


Рис. 1. Зависимость равновесной степени превращения от давления бутана. Пунктиром очерчена область, в которой производились измерения кинетики

Осуществление этой реакции при помощи твердых катализаторов позволяет выявить некоторые свойства этих углеводородов, которые проявляются при образовании промежуточных поверхностных соединений с катализатором и отражаются в величинах кажущейся энергии активации реакции и наблюденных кинетических зависимостях.

Мы исследовали кинетику реакций дегидрирования н-бутана в н-бутилен и н-бутилена в бутадиен [1] в одинаковых условиях и на одном и том же катализаторе. При этом выявились заметные различия в кинетике этих двух реакций. Эти различия мы попытались связать со свойствами углеводородов и в первую очередь со свойствами двойных связей.

Реакция дегидрирования бутана приводит к образованию смеси изомеров бутилена. Тепловой эффект реакции дегидрирования бутана при 25° С в α-бутилен равен 30 100 кал/моль, в β-цис-бутилен 28 500 кал/моль и в β-транс-бутилен 27 450 кал/моль.

Равновесие реакции

$$\text{н-}C_4H_{10} \rightleftharpoons \alpha\text{-}C_4H_8 + \beta\text{-цис-}C_4H_8 + \beta\text{-транс-}C_4H_8$$

характеризуется кривыми, приведенными на рис. 1. Пунктиром отмечена область парциальных давлений и степени превращения бутана, которые имели место в данной работе. Выбор этой области определялся требованиями, связанными с точностью анализа продуктов реакции при наиболее низких температурах. Измерения проводились в области не очень далекой от равновесия. Поэтому надлежало оценить роль искажений, вносимых обратной реакцией. Для этого было проведено гидрирование бутилена на этом же катализаторе, а также дегидрирование бутана в присутствии избытка водорода.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Кинетика реакции дегидрирования бутана исследовалась динамическим методом, путем варьирования скорости газового потока, концентраций компонентов и температуры. Варьирование концентраций осуществлялось разбавлением азотом.

Дегидрирование парафиновых углеводородов происходит с достаточной для измерений степенью превращения при температуре выше 400° С. С достаточной степенью чистоты эта реакция протекает на катализаторе, состоящем из окиси хрома и окиси алюминия. Способы получения и свойства хромово-алюминиевых катализаторов в применении к дегидрированию углеводородов подробно описаны. При приготовлении катализатора мы придерживались методики, описанной в [2]. Содержание окиси хрома в катализаторе составляло 6%.

Бутан очищался крепкой серной кислотой, щелочью, сжижался и разгонялся на колонке: ~98% газа перегонялось при 0° С; анализ показал отсутствие непредельных соединений. Очищенный бутан конденсировался в металлическом баллоне, откуда через реометр и систему осушки, состоявшей из трубок с хлористым кальцием и пятиокисью фосфора, подавался в смеситель и далее в реактор.

Бутилен получался дегидратацией н-бутилового спирта на окиси алюминия, очищался крепкой щелочью и сушился хлористым кальцием и пятиокисью фосфора. В реактор бутилен подавался также из металлического баллона.

Водород применялся электролитический, очищенный от примеси кислорода сжиганием на платинированном силикагеле.

В качестве разбавителя при варьировании парциального давления бутана применялся очищенный от кислорода азот.

Продукты реакции конденсировались в ловушках, охлаждаемых жидким воздухом. Содержание в них бутилена определялось поглощением его раствором сульфата ртути в 22%-ной серной кислоте; этот раствор не поглощает парафинов. В продуктах реакции содержалось от 0,5 до 2% бутадиена; анализом определялась сумма бутилена и бутадиена. Чистота реакции дегидрирования составляла 96—97% (по данным разгонки газов).

Реакция проводилась в кварцевом реакторе, снабженном змеевиком, в котором происходил предварительный нагрев газа. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, соединенной с потенциометром. Термопара помещалась в кармане реактора, находившемся в центре слоя катализатора. Толщина концентрического слоя катализатора составляла около 3,5 мм, высота слоя 5—8 мм. Размер гранул катализатора 0,9 мм. Реактор помещался в электропечи, снабженной терморегулятором. Измеряемые колебания температуры составляли $\pm 1°$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ. УРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ

Для выяснения возможного наличия диффузионных искажений была исследована зависимость степени превращения (α) от диаметра зерна катализатора. Было установлено что при зернах размером меньше 0,9 мм степень превращения весьма мало меняется с изменением диаметра: так, при диаметре 0,9 мм — $\alpha = 0{,}215$, а при диаметре 0,3 мм $\alpha = 0{,}228$. Эти небольшие колебания могли быть вызваны и не диффузией, а забиванием пор катализатора отложением угля, что выключает тем бо́льшую часть катализатора, чем больше его диаметр зерна. Таким образом, полученные данные можно было отнести к истинной кинетике реакции.

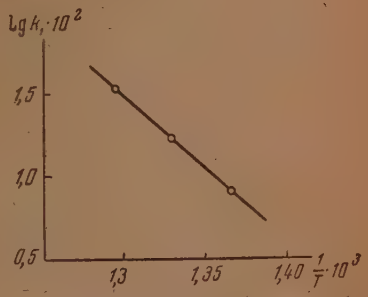


Рис. 2. Зависимость константы скорости от температуры

Результаты основных измерений приведены в табл. 1; данные для степени превращения бутана представляют собой средние величины из нескольких опытов*.

* В статье приняты следующие обозначения: $\alpha = (c_1^0 - c_1)/c_1^0$ — степень превращения бутана в бутилен; c_1^0 — концентрация бутана на входе в реактор; c_1 — концентрация бутана на выходе из реактора; c_2^0 — концентрация бутилена на входе в реактор; c_2 — то же на выходе из реактора; p_1^0 — парциальное давление бутана на входе в реактор; p — то же на выходе из реактора; p_2^0 и p_2 — те же величины для бутилена; $t = \omega/v$ — время контакта, где ω — свободное пространство в слое катализатора, принятое равным половине насыпного объема; так как насыпной вес контакта равен 0,5, то ω на 1 г катализатора $= 1$; v — скорость потока смеси газов, проходящей через 1 г контакта в мл/сек. при температуре опыта.

Таблица 1

Начальное давление бутана p^0_1, атм.	Начальная концентрация бутана $c^0_1 \cdot 10^3$, моль/л	v см³/сек.	Время контакта t, сек.	Степень превращения α	Средняя скорость реакции $w \cdot 10^3$, моль/л сек.	$k \cdot 10^2$
			460°C			
0,125	2,08	3,23	0,310	0,176	1,20	0,795
		4,84	0,206	0,135	1,35	0,768
		6,46	0,155	0,116	1,56	0,797
		9,68	0,106	0,084	1,66	0,714
		12,90	0,077	0,074	2,00	0,787
		15,50	0,065	0,065	2,08	0,777
						ср. 0,77
0,25	4,16	2,42	0,415	0,168	1,68	0,780
		3,23	0,310	0,140	1,88	0,773
		4,84	0,206	0,108	2,17	0,750
		6,46	0,155	0,098	2,62	0,825
		8,07	0,124	0,078	2,60	0,801
		9,68	0,106	0,072	2,89	0,795
						ср. 0,79
0,50	8,32	1,61	0,621	0,171	2,29	0,750
		2,42	0,415	0,132	2,66	0,745
		3,23	0,310	0,115	3,09	0,797
		4,84	0,206	0,093	3,74	0,838
						ср. 0,81
			480°C			
0,125	2,02	3,31	0,303	0,271	1,82	1,66
		4,97	0,201	0,208	2,10	1,59
		6,60	0,151	0,178	2,39	1,64
		8,30	0,120	0,155	2,59	1,64
		9,95	0,100	0,137	2,96	1,60
		13,22	0,075	0,114	3,06	1,59
						ср. 1,62
0,25	4,05	2,48	0,403	0,266	2,67	1,70
		3,32	0,303	0,220	2,98	1,64
		4,97	0,201	0,175	3,51	1,68
		6,60	0,151	0,145	3,67	1,64
		8,30	0,120	0,133	4,46	1,79
		9,95	0,100	0,119	4,77	1,80
		13,22	0,075	0,095	5,10	1,66
						ср. 1,70
			480°C			
0,50	8,09	2,48	0,403	0,210	4,20	1,63
		3,32	0,303	0,181	4,86	1,63
		4,97	0,201	0,143	5,75	1,75
		6,60	0,151	0,116	6,19	1,61
		8,30	0,120	0,100	6,70	1,61
		9,95	0,100	0,088	7,06	1,55
						ср. 1,64

Таблица 1 (продолжение)

Начальное давление бутана p_1^0, атм	Начальная концентрация бутана $c_1^0 \cdot 10^3$, моль/л	v см³/сек.	Время контакта, t, сек.	Степень превращения α	Средняя скорость реакции $w \cdot 10^3$, моль/л сек.	$k \cdot 10^3$
			500°C			
0,125	1,97	7,94	0,126	0,240	3,70	3,20
		10,20	0,098	0,208	4,20	3,22
		13,60	0,073	0,178	4,77	3,31
		17,10	0,058	0,156	5,32	3,35
						ср. 3,27
0,250	3,94	5,10	0,196	0,257	5,18	3,22
		6,80	0,147	0,221	5,93	3,40
		10,20	0,098	0,176	7,10	3,44
		11,90	0,084	0,158	7,40	3,34
		13,60	0,073	0,142	7,62	3,24
		17,10	0,058	0,125	8,45	3,27
						ср. 3,32
0,50	7,88	5,10	0,196	0,215	8,65	3,42
		6,80	0,147	0,176	9,40	3,27
		10,20	0,098	0,142	11,40	3,43
		11,90	0,084	0,124	11,60	3,21
		13,60	0,073	0,114	12,25	3,16
						ср. 3,30

Примечание. При вычислении константы скорости принималось значение c_1^0 в молях на литр.

Как показали расчеты, полученные результаты соответствуют следующей зависимости скорости реакции от начальной концентрации бутана и концентрации продукта:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k\frac{c_1}{\sqrt{c_{\text{прод}}}}. \qquad (1)$$

Уравнение (1) соответствует торможению реакции каким-либо из ее продуктов.

Уравнение (1) может быть выражено иначе:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\frac{1-\alpha}{\sqrt{c_1^0\alpha}}. \qquad (2)$$

Так как изменением скорости газового потока по длине слоя контакта можно пренебречь*, то интегрируя уравнение (2), получим

$$k = \left[-2\sqrt{\alpha} + \ln\frac{1+\sqrt{\alpha}}{1-\sqrt{\alpha}}\right]\frac{\sqrt{c_1^0}}{t}. \qquad (3)$$

* Отношение скоростей потока в конце и в начале слоя катализатора равно $v/v_0 = (1 + p_1^0\alpha/2)$; при максимальных превращениях ($\alpha = 0{,}2$; $p_1^0 = 0{,}5$) это отношение составляет 1,05, т. е. увеличение объема происходит всего на 5%.

Вычисленные по уравнению (3) значения константы скорости реакции приведены в последнем столбце табл. 1. Как видно из этих данных, уравнение (1) хорошо выполняется. Вычисленные средние значения константы скорости удовлетворяют уравнению Аррениуса (рис. 2). Графическое вычисление кажущейся энергии активации дает значение 40 000 ± ± 1000 кал/моль, предэкспоненциальный множитель равен $6{,}9 \cdot 10^9$*.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ НА ЕЕ СКОРОСТЬ

Для выяснения того, какой из продуктов реакции тормозит ее скорость, были проведены измерения, при которых в подаваемую в реактор смесь газа вводился бутилен в различных количествах.

В опытах с добавлением бутилена сумма парциальных давлений бутана и бутилена сохранялась постоянной. В табл. 2 приведены результаты

Таблица 2

Время контакта 0,15 сек.

P_2^0, атм	P_1^0, атм	$\delta = P_2^0/P_1^0$	α	$k \cdot 10^2$
		460°C		
—	0,250	—	0,094	0,813
0,007	0,242	0,031	0,076	0,825
0,012	0,237	0,052	0,067	0,812
0,019	0,231	0,081	0,057	0,820
0,025	0,225	0,111	0,052	0,815
				ср. 0,81
		480°C		
—	0,250	—	0,146	1,65
0,007	0,242	0,031	0,120	1,58
0,012	0,237	0,052	0,107	1,55
0,019	0,231	0,081	0,099	1,57
0,025	0,225	0,111	0,090	1,53
0,031	0,218	0,142	0,081	1,53
0,035	0,214	0,166	0,077	1,52
				ср. 1,56
		500°C		
—	0,250	—	0,22	3,32
0,007	0,242	0,031	0,196	3,35
0,012	0,237	0,052	0,183	3,28
0,019	0,231	0,081	0,169	3,23
0,025	0,225	0,111	0,160	3,36
0,031	0,218	0,143	0,151	3,32
				ср. 3,3

* Полученные нами значения близки к величинам, установленным Доддом и Ватсоном [3], также исследовавшими кинетику этой реакции на хромово-алюминиевом катализаторе. Ими найдены значения энергии активации 36 000 кал и предэкспоненциального множителя несколько больше 10^8; правда, это исследование было недостаточно точным.

этих опытов. Из данных видно, что небольшое количество бутилена в исходном газе вызывает значительное уменьшение степени превращения бутана.

С учетом введения бутилена в исходный газ уравнение (2) принимает следующий вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_I \frac{1-\alpha}{\sqrt{c_1^0(\alpha+\delta)}}, \tag{4}$$

где

$$\delta = c_2^0 / c_1^0.$$

Интегрирование уравнения (4) дает

$$k = -2\sqrt{\alpha+\delta} + 2\sqrt{\delta} + \left\{\sqrt{1+\delta}\ln\left[1-\alpha\frac{(\sqrt{1+\delta}-\sqrt{\delta})^2}{(\sqrt{1+\delta}-\sqrt{\alpha+\delta})^2}\right]\right\}\frac{v\sqrt{c_1^0}}{\omega}. \tag{5}$$

Вычисленные по уравнению (5) константы скорости реакции приведены в последнем столбце табл. 2; они сохраняют удовлетворительное постоянство и близки соответствующим величинам, приведенным в табл. 1.

Таким образом, реакция дегидрирования бутана тормозится бутиленом.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОРМОЖЕНИЯ ВОДОРОДОМ И ПОПРАВКА НА ОБРАТНУЮ РЕАКЦИЮ

Для выяснения степени протекания обратной реакции были проведены опыты по гидрированию бутилена водородом. Опыты проводились с эквимолярной смесью при разбавлении азотом. Результаты этих измерений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Гидрирование бутилена в эквимолярной смеси с водородом

t°C	$p_2^0 + p^0_{H_2}$, атм	% гидрирования
460	0,25	12,0
460	0,66	23,0
480	0,125	7,0
480	0,25	14,0
480	0,50	21,0
480	0,66	26,5
500	0,125	9,0
500	0,25	12,4
500	0,50	21,0
500	0,66	24,0

Различия в степени гидрирования при температурах 480 и 500° невелики, что, повидимому, объясняется малой энергией активации реакции гидрирования. Действительно, например, энергия активации гидрирования бутилена на никеле составляет $\sim$ 2000 кал/моль [4], а на промотированном железе [5] $\sim$2800 кал/моль.

Из этих данных следует, что если при дегидрировании бутана парциальное давление образовавшегося бутилена составляет 0,03—0,1 атм, то гидрирование его проходит примерно на 5—7%. При меньших величинах концентрации продукта, относительная ошибка меньше этой величины. В табл 4. приведены данные для степени превращения бутана в бутилен

и константы скорости реакции дегидрирования с учетом поправки на обратную реакцию. Как видно из приведенных данных, эта поправка составляет ~10%, т. е. сравнительно невелика.

Прибавление водорода к бутану усиливает гидрирование образовавшегося бутилена. Результаты опытов с добавками водорода приведены в табл. 5. Экстраполяция к значениям $p^0_{H_2} = 0$ позволяет определить значе-

Таблица 4

Поправка на обратную реакцию при дегидрировании бутана $\overset{\circ}{p}_1 = 0{,}25$ атм

t, сек.	α набл.	α исправ.	$k \cdot 10^2$ наблюд.	$k \cdot 10^2$ исправ.
		460°C		
0,415	0,168	0,176	0,78	0,84
0,310	0,140	0,146	0,77	0,82
0,206	0,108	0,112	0,75	0,81
0,155	0,096	0,101	0,82	0,86
0,124	0,078	0,080	0,80	0,82
0,106	0,072	0,074	0,79	0,82
			ср. 0,78	ср. 0,82
		480°C		
0,403	0,266	0,288	1,69	1,96
0,303	0,220	0,235	1,64	1,86
0,201	0,175	0,186	1,68	1,87
0,151	0,145	0,151	1,64	1,77
0,120	0,133	0,138	1,79	1,92
0,100	0,119	0,125	1,80	1,95
0,075	0,095	0,099	1,66	1,81
			ср. 1,70	ср. 1,88
		500°C		
0,196	0,257	0,276	3,22	3,70
0,147	0,220	0,234	3,40	3,72
0,098	0,173	0,181	3,44	3,62
0,084	0,158	0,164	3,34	3,61
0,073	0,145	0,151	3,24	3,58
0,058	0,125	0,130	3,27	3,53
			ср. 3,32	ср. 3,63

ние степени превращения бутана в отсутствие водорода; эти значения близки к вычисленным величинам с поправкой на гидрирование.

Уменьшение скорости дегидрирования бутана при прибавлении бутилена и водорода графически представлено на рис. 3. Сопоставление кривых показывает сильное различие в действии этих двух веществ. В то время как незначительное прибавление бутилена вызывает резкое падение скорости реакции дегидрирования, прибавление водорода сравнительно слабо влияет на измеряемую скорость этой реакции. Это показывает, что действие водорода, видимо, главным образом связано с усилением обратной реакции. Не исключено, конечно, что водород также оказывает слабое

тормозящее действие кинетического характера, т. е. вследствие вытеснения бутана с поверхности катализатора. Однако эффект этот в сравнении с тормозящим действием бутилена настолько мал, что он практически не заметен.

Таблица 5

Опыты с добавлением водорода при дегидрировании бутана, $p_1^0 = 0{,}5$; $t = 0{,}15$ сек.

% H_2 добавл.	$p^{\circ}_{H_2}$	α
	480°C	
0	0	0,134*
0	0,067	0,118
10	0,117	0,105
15	0,142	0,100
25	0,192	0,088
40	0,267	0,069
	500°C	
0	0	0,194*
0	0,097	0,174
10	0,147	0,164
15	0,172	0,159
25	0,222	0,150
40	0,297	0,134

* Эти величины получены экстраполяцией.

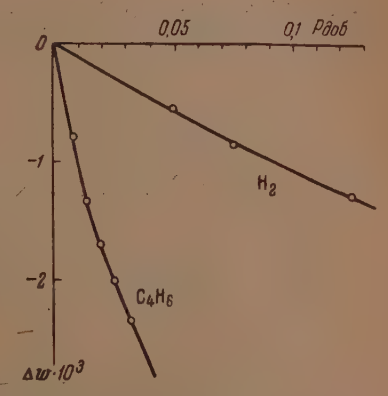


Рис. 3. Сопоставление влияния добавления в исходную смесь бутилена и водорода на скорость дегидрирования бутана при 500°C и $t = 0{,}15$ сек. По оси ординат отложено уменьшение скорости дегидрирования; по оси абсцисс парциальное давление добавленного продукта реакции

ВЫВОДЫ

Реакция дегидрирования бутана на хромово-алюминиевом катализаторе, в интервале температур 460—500° и парциальных давлений бутана 0,1—1 атм тормозится бутиленом.

Кинетика реакции дегидрирования описывается уравнением $w = kc_1/c_2^{0,5}$.

Кажущаяся энергия активации реакции равна 40000 ± 1000 кал/моль.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
13.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Щеглова, С. Я. Пшежецкий, Журн. физ. химии, 28, 1280, 1954.
2. Archibalda. Greensfelder. Ind, Eng. Chem., 37, 356, 1945.
3. R. Dodd a. K. Watson. Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 42, 263, 1946.
4. Taylor a. Dibeler, Journ. Phys. Coll. Chem., 55, 1036, 1951.
5. Emmett a. Gray, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1338, 1944.

КИНЕТИКА ДЕГИДРИРОВАНИЯ н-БУТИЛЕНА

Н. А. Щеглова и С. Я. Пшежецкий

Настоящая работа представляет собой вторую часть исследования [1]. Реакция дегидрирования бутилена приводит к образованию бутадиена. Тепловой эффект этой реакции вследствие эффекта сопряжения двойных связей несколько ниже теплового эффекта реакции дегидрирования бутана и составляет ~26000 кал/моль. Кинетика дегидрирования бутилена* исследовалась нами динамическим методом; варьировались величины времени контакта, а также концентрации реагирующих веществ. Реакция осуществлялась на катализаторе, примененном для дегидрирования бутана [1].

Особенностью реакции дегидрирования бутилена, сильно затрудняющей ее исследование, является ограниченность интервала, в котором можно производить варьирование переменных. Эти ограничения связаны с приближением к равновесию, с одной стороны, и требованиями точности анализа,—с другой. Поэтому варьирование времени контакта и концентраций веществ производилось в довольно узком интервале значений. Вследствие этого заключение о характере кинетики этой реакции приходится делать на основании данных, имеющих ограниченный характер.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Бутилен получался дегидратацией н-бутилового спирта на окиси алюминия при 280—300° С. Он очищался растворами щелочи и солянокислого гидроксиламина и сушился твердой щелочью. Бутилен сжижался в стальном баллоне, откуда подавался в реактор.

Разгонка на низкотемпературной ректификационной колонке** показала, что полученный бутилен состоял из α- и β-изомеров. Выделение из него индивидуальных изомеров не имело смысла, так как при дегидрировании происходит также реакция изомеризации.

Применяемый для разбавления бутилена азот очищался последовательным пропусканием через плюмбит натрия, колонки с хлористым кальцием и едким натром, колонку с медью (на кизельгуре), обогреваемую до 300—350°, и проходил осушку хлористым кальцием и жидким кислородом.

Водород (электролитический) очищался от кислорода сжиганием. Осушка газа производилась хлористым кальцием, твердой щелочью и жидким кислородом.

Бутадиен очищался твердой щелочью и металлическим натрием. Он хранился в кварцевом сосуде.

Реактор представлял собой кварцевую трубку, соединенную на шлифах с остальными частями установки. Катализатор помещался на кварцевой сетке, впаянной в стенки реактора. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой в середине слоя катализатора. Показания термопары фиксировались потенциометром с точностью до 0,5° С.

Смесь газов подогревалась в змеевике до температуры реакции. Скорости потока азота, бутилена и водорода измерялись реометрами, заполненными дибутилфталатом; следы влаги и пары дибутилфталата, после реометров для азота и водорода, улавливались в змеевике, охлаждаемом жидким кислородом. Для выяснения влияния продук-

---

* Кинетика этой реакции впервые была исследована А.А.Баландиным, О. К. Богдановой и А. П. Щегловой [2]. В этой работе были получены отличные от наших результаты. Однако вследствие различия в условиях, в которых исследовалась эта реакция в цитированной работе и нами, сопоставление результатов весьма затруднительно, и мы на этом здесь не останавливаемся.

** Фракционный анализ бутилена был выполнен К. С. Аблезовой, за что приносим ей благодарность.

тов реакции на скорость процесса в исходную смесь бутилена с азотом добавлялся бутадиен или водород в количествах, близких к получающимся в обычных опытах. Добавки делались за счет уменьшения количества разбавителя — азота.

Время контакта варьировалось путем изменения количества катализатора от 0,5 до 4 см³ при постоянной скорости подачи газовой смеси. Продукты реакции отделялись от разбавителя вымораживанием. Общее количество непредельных углеводородов в продуктах реакции определялось поглощением их раствором брома, 84%-ной серной кислотой и раствором азотнокислой ртути.

Бутадиен определялся поглощением расплавленным малеиновым ангидридом. Поскольку и бутилен также несколько поглощается малеиновым ангидридом, был введен поправочный коэффициент, величина которого определялась по поглощению бутилена из исходной смеси бутилен — азот. Превращение бутилена в бутадиен составляло 98—99,5% от всего прореагировавшего бутилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Измерение скорости реакции дегидрирования бутилена производилось в интервале температур 450—500° С на катализаторе с величиной зерен 0,9 мм. Для выяснения возможности диффузионных искажений кинетики были проведены измерения с зернами катализатора также и другого размера. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

$\tau=0{,}12$ сек.; $p^0=0{,}1$ атм — парциальное давление бутилена; $c_0=1{,}6\cdot10^{-3}$ моль/л; количество катализатора 1 г

Диаметр зерна в мм	Степень превращения бутилена
475°С	
0,9	0,062
1,7	0,063
2,6	0,075
500°С	
0,9	0,112
1,7	0,103
2,6	0,114

Изменение величины зерен от 0,9 до 2,6 мм не сказывается заметно на скорости дегидрирования бутилена. Таким образом, диффузионные искажения, видимо, не имеют места.

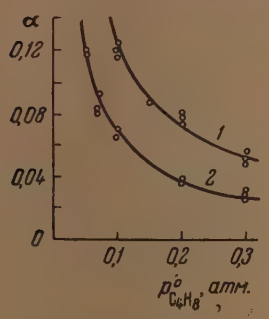


Рис. 1. Зависимость степени превращения бутилена от начального парциального давления. Время контакта 0,14 сек. *1*—500°С; $\tau=0{,}137$ сек; *2* — 475°С; $\tau=0{,}144$ сек.

При вычислении времени контакта пренебрегалось изменением объема газа при реакции, вследствие его незначительности*. Время контакта варьировалось от 0,05 до 0,3 сек. Варьирование в более широких пределах было затруднительно, так как ниже 0,05 сек. невозможно достаточно точное определение концентрации бутадиена в газе, а выше 0,3 сек. степень превращения бутилена слишком приближается к равновесной.

В табл. 2 приведены результаты измерений при варьировании времени контакта. Приведенные значения степени превращения являются средними из 5—10 измерений. В табл. 3 приведены данные, характеризующие превращение бутилена в бутадиен при варьировании начальной концентрации бутилена в газе. Значения степени превращения являются средними из 3—5 измерений. Установленная зависимость степени превращения от начального парциального давления бутилена представлена графически на рис. 1.

Рассмотрение результатов, приведенных в таблицах и на рисунке, пока-

* При наименьшем из применявшихся разбавлений ($p^0=0{,}3$ атм) наибольшая степень превращения бутилена при 500° С составляла 0,054. Для этого опыта время контакта, рассчитанное без учета изменения объема, равно $\tau=0{,}139$ сек., при учете изменения объема $\tau=0{,}137$ сек. Таким образом, максимальная погрешность в определении времени контакта лежит за пределами точности анализа.

Таблица 2

Время контакта в сек. τ	Степень превращения бутилена α	Начальная концентрация бутилена $c_2^0 \cdot 10^3$ мол/л	Средняя скорость реакции $W = \frac{\alpha c_2^0}{\tau} \cdot 10^3$
	450°C		
0,147	0,031	1,7	0,359
0,222	0,049	1,7	0,375
0,295	0,068	1,7	0,391
	475°C		
0,071	0,030	1,62	0,684
0,142	0,062	1,62	0,707
0,215	0,097	1,62	0,730
0,285	0,130	1,62	0,738
	500°C		
0,071	0,064	1,57	1,420
0,139	0,113	1,57	1,275
0,206	0,165	1,57	1,258

Таблица 3

Время контакта в сек. τ	Начальная концентрация бутилена в реакторе $c_2^0 \cdot 10^3$ мол/л	Степень превращения бутилена α	Средняя скорость реакции $\frac{\alpha c_2^0}{\tau} \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$
		450°C		
0,147	0,83	0,062	0,349	1,48
		475°C		
0,147	0,82	0,117	0,649	2,74
0,144	1,13	0,087	0,690	2,67
0,140	1,56	0,067	0,747	2,75
0,143	3,23	0,037	0,850	2,59
0,143	4,76	0,026	0,865	2,48
				ср. 2,65
		500°C		
0,138	1,51	0,119	1,30	4,69
0,137	2,31	0,087	1,46	5,40
0,138	3,12	0,075	1,69	5,42
0,138	4,64	0,051	1,72	5,07
				ср. 5,14

зывает, что скорость реакции мало зависит от начальной концентрации бутилена, т. е. порядок реакции близок к нулевому.

Наблюдающаяся зависимость скорости реакции от давления бутилена соответствует пропорциональности последней начальному давлению бутилена примерно в степени 0,2; так как эта зависимость весьма слаба, то величина этого показателя не может быть определена с большей точностью.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ НА ЕЕ СКОРОСТЬ

Было исследовано влияние водорода и бутадиена на скорость реакции. Влияние водорода исследовалось при 500° С, так как только при этой температуре водород образуется при дегидрировании в количествах, которые можно дозировать с достаточной степенью точности.

В табл. 4 приведены данные о степени превращения бутилена при добавлении водорода в исходную смесь бутилена с азотом. Водород добавлялся в количествах, близких к образующимся в опытах при дегидрировании бутилена. Как видно из таблицы, добавление 10% водорода не влияет на скорость дегидрирования бутилена. Добавление 20% водорода несколько уменьшает скорость дегидрирования бутилена. Повидимому, при такой концентрации водорода начинает сказываться реакция гидрирования бутадиена.

Таблица 4

Начальное парциальное давление 0,2 атм; средняя начальная концентрация бутилена $c_2^0 = 3{,}14 \cdot 10^3$ м/л; $T = 500°C$; $\tau = 0{,}137$ сек.; объемная скорость смеси водород + азот + + бутилен = 13000 л/л · час

Содержание водорода в исходном газе в % к бутилену	Степень превращения бутилена α	Скорость реакции $\frac{\text{мол}}{\text{л} \cdot \text{сек}} \cdot 10$
0	0,072	1,6
5	0,067	1,5
10	0,074	1,6
20	0,054	1,2

Таким образом, при дегидрировании бутилена торможение реакции водородом за счет адсорбции на катализаторе, повидимому, существенной роли не играет.

В табл. 5 приводятся результаты исследования влияния добавок бутадиена на скорость дегидрирования бутилена при 475 и 500° С.

Таблица 5

Начальное парциальное давление бутилена 0,1 атм; время контакта 0,14 сек.; объем катализатора 2 мл

Начальная концентрация бутадиена в %	Степень превращения бутилена
475°С	
0,0	0,050
5,8	0,059
10,8	0,061
12,2	0,054
500°С	
0,0	0,100
4,3	0,105
5,8	0,107
6,5	0,101
10,1	0,098
11,7	0,078
13,3	0,081

Как видно из данных, добавление бутадиена в количествах, равных образующимся в обычных опытах, заметно не влияет на скорость реакции. При 500° С снижение степени превращения бутилена наблюдается при добавлении 10% бутадиена. Поскольку, как видно из табл. 5, этот эффект не велик, трудно определить, чему он обязан: адсорбционному ли действию, т. е. тому, что бутадиен занимает часть поверхности катализатора, или обратной реакции. Полученные данные не позволили найти какую-либо количественную зависимость скорости реакции от концентрации бутадиена. Поэтому вопрос о природе наблюдаемого эффекта остается открытым

Во всяком случае, такого резкого торможения скорости реакции, какое имеет место при торможении дегидрирования бутана бутиленом, здесь не наблюдается.

УРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ

Энергия активации

Сопоставление кинетических и равновесных степеней превращения бутилена показывает, что в большинстве опытов степень превращения бутилена составляла 25—30% от равновесных величин. Учитывая данные по гидрированию бутилена, приведенные в первой статье [1], а также опыты

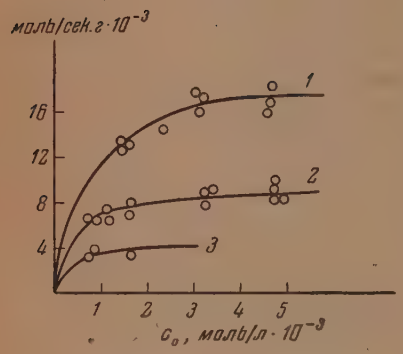


Рис. 2. Зависимость количества образующегося бутадиена от начальной концентрации бутилена. *1* — 500°С; *2* — 475°С; *3* — 450°С

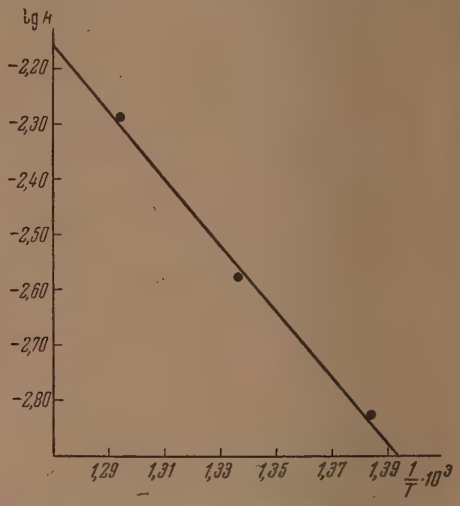


Рис. 3. Зависимость константы скорости от температуры

с добавками водорода, можно сделать вывод о том, что в условиях, в которых проводились измерения, обратная реакция гидрирования бутадиена не играла существенной роли. Во всяком случае, учет ее в связи с малыми степенями превращения и связанной с этим невысокой абсолютной точностью измерений практически невозможен.

Таблица 6

T°C	$k \cdot 10^3$	$k_0 \cdot 10^{-5}$
450	1,48	2,20
475	2,65	2,00
500	5,14	2,26
		ср. 2,15

Как показали расчеты, скорость реакции удовлетворяет уравнению

$$-\frac{dc_2}{dt} = kc_2^{0,2} \qquad (1)$$

где c_2 — концентрация бутилена.

Таким образом, порядок реакции близок к нулевому. Константы скорости, вычисленные по уравнению (1), приведены в последнем столбце табл. 3. Кривые на рис. 2 вычислены по уравнению (1). Точки на кривых соответствуют опытным данным.

На рис. 3 представлена зависимость константы скорости, рассчитанной по уравнению (1), от температуры. Как видно из рис. 3, уравнение Аррениуса удовлетворительно выполняется. Вычисленная кажущаяся энергия активации составляет 27000+1000 кал/мол. Вычисленные с этим значением энергии активации величины предэкспоненциального множителя, как видно из табл. 6, сохраняют удовлетворительное постоянство.

ВЫВОДЫ

Кинетика реакции дегидрирования бутилена на хромово-алюминиевом катализаторе в интервале температур 450—500° С и парциальных давлений бутилена 0,05—0,3 атм следует уравнению:

$$w = kc_2^{0,2}.$$

Значительного торможения скорости реакции ее продуктами—бутадиеном и водородом—не обнаружено.

Кажущаяся энергия активации реакции равна 27000±1000 кал/моль.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
13.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Любарский, С. К. Мериляйнен, С. Я, Пшежецкий, Журн. физ. химии, 28, 1272, 1954.
2. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 497, 1946.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Т. Н. Белина и А. И. Красильщиков

В предыдущих сообщениях был описан механизм катодного восстановления кислорода на серебре и золоте [1—3], а также на платине [4], и указаны основные работы других исследователей [5—10].

В работах В. С. Багоцкого и И. Е. Яблоковой [11, 12] предложена схема катодного восстановления кислорода на ртути, совпадающая со схемой восстановления кислорода на серебре в кислых и отличающаяся от нее в щелочных растворах. Различие заключается в том, что на ртути в растворе щелочи кислород находится в равновесии с ионом пергидроксила. Протекание реакции поэтому не связано с электрохимической поляризацией и кинетика реакции определяется в основном концентрационной поляризацией. Напротив, в случае серебра протекание реакции определяется электрохимической поляризацией, причем в щелочных растворах лимитирующей является стадия присоединения электрона к адсорбированному радикалу пергидроксила.

Для сопоставления обеих кинетических схем нами были поставлены специальные опыты. Если бы на серебре имело место равновесие между кислородом и ионом перекиси, то потенциал катода по мере прибавления перекиси водорода смещался бы в сторону отрицательных значений. В действительности в растворах едкого калия, насыщенных воздухом, при плотности поляризующего тока 1μA/см² по мере прибавления перекиси водорода потенциал смещался не в сторону отрицательных, а в сторону положительных значений. Мы объяснили этот факт разложением перекиси водорода на электроде с образованием кислорода и насыщением раствора вблизи электрода кислородом. Поэтому казалось правильным повторить эти опыты в щелочном растворе, насыщенном не воздухом, а кислородом.

В табл. 1 приведен такой опыт в 1 *N* растворе едкого калия, насыщенном кислородом, при плотности катодного тока 1μA/см² и температуре 20°.

Таблица 1

H_2O_2 г-экв./л	Потенциал (вольты)	Смещение потенциала (милливольты)	Равновесное значение потенциала
0,0	0,950	0	—
0,0016	0,940	—10	0,848
0,0096	0,946	— 4	0,826
0,026	0,959	+ 9	0,813
0,057	0,950	0	0,803
0,127	0,954	+ 4	0,793

Здесь равновесный потенциал вычислен [12] по формуле:

$$\varphi_r = -0{,}045 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_2}}{[OH'] \cdot [HO_2']}$$

и пересчитан по отношению к водородному электроду в растворе щелочи той же концентрации. Как видно из таблицы, в атмосфере кислорода потен-

циал работающего катода практически не зависит от количества добавленной перекиси водорода. Этот опыт подтверждает отсутствие равновесия между кислородом и ионом перекиси на серебре в растворе щелочи, что, возможно, связано с быстрым разложением перекиси.

Если бы поляризация электрода вычислялась по отношению к потенциалу равновесия между кислородом и ионом перекиси, то на основании данных табл. 1 мы пришли бы к неправдоподобному выводу о том, что перенапряжение процесса на серебре оказывается величиной, меньшей нуля.

Решение вопроса заключается в том, что перенапряжение должно отсчитываться не по отношению к потенциалу равновесия между кислородом

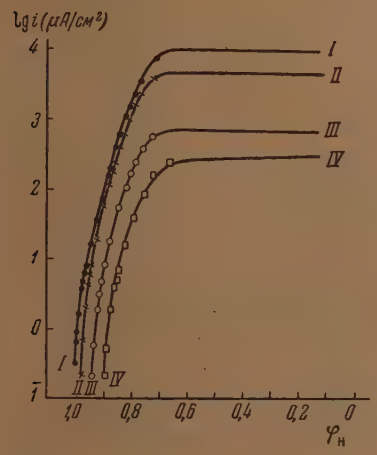


Рис. 1. Гладкая платина 1 N H_2SO_4, $t = 20°$. Кислород при различных давлениях: I — $p_{O_2} = 71$ атм; II — $p_{O_2} = 30$ атм; III — $p_{O_2} = 7$ атм; IV — $p_{O_2} = 1$ атм

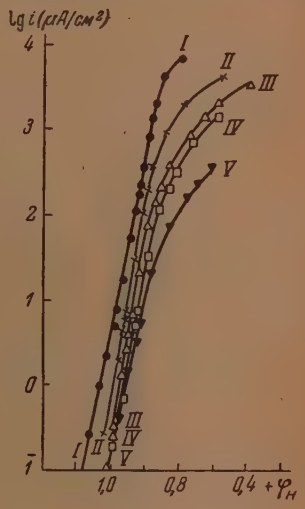


Рис. 2. Гладкая платина 1 N KOH, $t = 20°$. Кислород при различных давлениях: I — $p_{O_2} = 71$ атм; II — $p_{O_2} = 50$ атм; III — $p_{O_2} = 30$ атм; IV — $p_{O_2} = 18$ атм; V $p_{O_2} = 7$ атм

и ионом перекиси, а по отношению к потенциалу равновеси ямежду кислородом и водой. В этом случае перенапряжение на серебре в 1 N растворе щелочи при плотности тока 1μA/см² составляет $\sim$ 0,28 V и определяется чисто кинетическими явлениями. Таким образом, приведенные данные подтверждают ранее установленную схему катодного восстановления кислорода на серебре, а также частичное различие в схемах восстановления кислорода на серебре и ртути.

Существенное отличие от механизма восстановления кислорода как на серебре, так и на ртути представляет механизм его восстановления на платине, так как в этом случае лимитирующей оказывается чисто химическая стадия взаимодействия молекулы растворенного кислорода с адсорбированным на поверхности атомом водорода, образовавшимся в результате разряда. Такая схема процесса была предложена в предыдущем сообщении для случая чистой активированной поверхности гладкой платины [4]. Однако эта схема была установлена на основании небольшого экспериментального материала. Поэтому казалось важным провести исследование процесса на платине в более широком интервале плотностей тока, при различных давлениях кислорода. При этом мы несколько видоизменили ранее описанную методику [3]. Помимо очистки кислорода и раствора, нами

также применялась предварительная активация платинового электрода.

Результаты опытов на гладкой платине в 1N серной кислоте и в 1 N едком калии при различных давлениях кислорода показаны на рис. 1 и 2. Значения потенциала пересчитаны относительно водородного электрода в том же растворе. Коэффициент перед логарифмом плотности тока для кривых, снятых в серной кислоте, равен $\sim 0{,}06$ и в щелочи — около 0,05. Таким образом, в обоих случаях можно принять коэффициент $b = RT/F$.

Перенапряжение процесса практически не зависит от pH раствора, как это видно из табл. 2 для плотности тока 1 μA/см².

Таблица 2

Раствор	p_{O_2} = 71 атм	p_{O_2} = 30 атм	p_{O_2} = 7 атм
1N H_2SO_4	$\varphi_H = 0{,}99$	0,97	0,93
1N KOH	$\varphi_H = 1{,}04$	0,98	0,96

Для случая 1 N серной кислоты и плотности тока 1μA/см² зависимость потенциала катода от давления кислорода также является логарифмической и численно также равна величине RT/F.

Процесс восстановления кислорода на платине можно представить следующим образом:

В кислом растворе

$$H^+ + \ominus \rightarrow H,$$
$$H + O_2 \rightarrow HO_2,$$
$$HO_2 + \ominus \rightarrow HO_2,$$
$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2.$$

В щелочном растворе:

$$H_2O + \ominus \rightarrow H + OH^-,$$
$$H + O_2 \rightarrow HO_2,$$
$$HO_2 + \ominus \rightarrow HO_2^-.$$

Вторая стадия в обоих случаях является лимитирующей.

При этом в кислом растворе:

Сила тока $i = K^{I}[H][O_2]$.

В то же время $[H] = K^{II}[H^+]\, e^{-\varphi F/RT}$.

Таким образом, $i = K^{III}[H^+][O_2]\, e^{-\varphi F/RT}$.

Отсюда

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{F}\ln i + \frac{RT}{F}\ln [H^+] + \frac{RT}{F}\ln [O_2].$$

Аналогично этому для щелочного раствора найдем

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{F}\ln i - \frac{RT}{F}\ln [OH^-] + \frac{RT}{F}\ln [O_2].$$

Оба уравнения совершенно тождественны и находятся в хорошем согласии с приведенными выше экспериментальными данными.

Следует предположить, что в атмосфере кислорода атомы водорода адсорбируются лишь на особо активных участках платины, причем за счет энергии адсорбционной связи эти атомы водорода образуются на поверхности при потенциалах, значительно более благородных, чем потенциал обратимого водородного электрода. Описанная схема процесса поясняет, почему система является столь чувствительной к следам загрязнений. Таким образом, возникла мысль о том, что подобное протекание процесса было бы удобнее наблюдать не на гладкой, а на платинированной платине.

Действительно, в опытах, проведенных нами на платинированной платине, электрод не требовал предварительной активации.

На рис. 3 и 4 приведены кривые катодной поляризации платинированной платины в растворах 1 N серной кислоты и 1 N щелочи, а также в растворах 0,1 N кислоты и щелочи с добавками сульфата калия. При этом общая нормальность растворов была одинаковой (1 N растворы), чтобы избежать влияния ψ_1-потенциалов на результаты измерений.

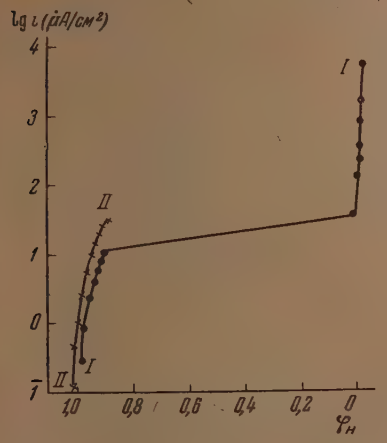


Рис. 3. Платинированная платина. В атмосфере кислорода, $t = 20°$. I — 1-N H_2SO_4; $II = 0{,}1N$ $H_2SO_4 + 0{,}9N$ K_2SO_4

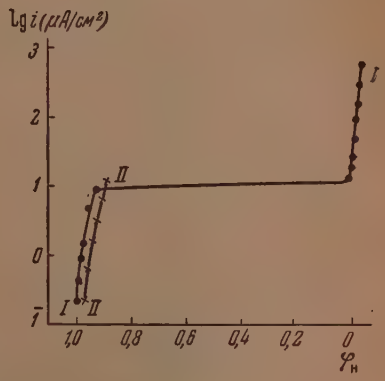


Рис. 4. Платинированная платина в атмосфере кислорода, $t = 20°$. I — 1N KOH; II — $0{,}1N$ KOH $+ 0{,}9N$ K_2SO_4

Как видно на рис. 3 и 4, перенапряжение процесса не зависит от pH раствора и является для щелочи и кислоты практически постоянной величиной.

Коэффициент перед логарифмом плотности тока на кривых рис. 3 и 4 колеблется в пределах 0,05—0,06 и, следовательно, весьма близок к величине RT/F.

На рис. 5 и 6 показаны кривые катодной поляризации платинированной платины в 1 N растворах серной кислоты и калиевой щелочи при повышенных давлениях кислорода. На этих кривых коэффициент перед логарифмом плотности тока также весьма близок к величине RT/F, а перенапряжение процесса не зависит от pH раствора. Таким образом, поведение электрода из платинированной платины аналогично поведению электрода из активированной гладкой платины. Поэтому следует принять, что механизм восстановления кислорода в обоих случаях является одинаковым.

Можно было думать, что описанный механизм процесса является типичным не только для платины, а также и для других металлов, обладающих повышенной способностью к адсорбции водорода. С этой точки зрения представлялось весьма интересным выяснить поведение палладия. Особенность работы с палладием заключалась в трудности установления на нем кислородного потенциала. Для этого необходимо было тщательно удалить следы адсорбированного водорода. Для удаления следов водорода палладиевый электрод подвергался осторожному прокаливанию в печи, после охлаждения обрабатывался хромовой смесью и далее подвергался длительной анодной поляризации.

На рис. 7 и 8 приведены кривые катодного восстановления кислорода на палладии в кислых и щелочных растворах. Коэффициент перед логарифмом плотности тока также близок к величине RT/F, а перенапряжение не зависит от pH раствора.

Таким образом, проведенные опыты указывают на глубокую аналогию в протекании процесса на палладии и платине. Очевидно, механизм катодного восстановления кислорода, описанный выше для платины, следует распространить также и на случай палладия.

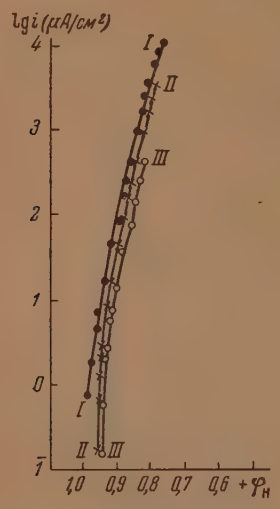


Рис. 5. Платинированная платина. $1N\ H_2SO_4$, $t = 20°$. Кислород при различных давлениях: I — $p_{O_2} = 71$ атм; II — $p_{O_2} = 30$ атм; III — $p_{O_2} = 7$ атм

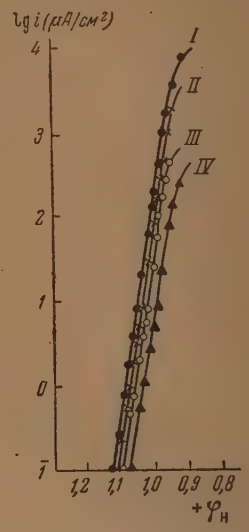


Рис. 6. Платинированная платина. $1N$ KOH; $t = 20°$. Кислород при различных давлениях: I — $p_{O_2} = 71$ атм; II — $p_{O_2} = 30$ атм; III — $p_{O_2} = 7$ атм; IV — $p_{O_2} = 1$ атм

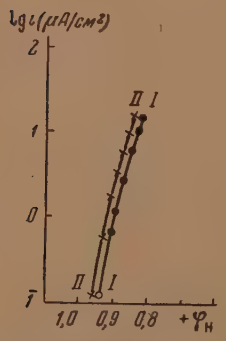


Рис. 7. Палладий. В атмосфере кислорода, $t = 20°$. I — $1N\ H_2SO_4$; II — $0{,}1N\ H_2SO_4 + 0{,}9N\ K_2SO_4$

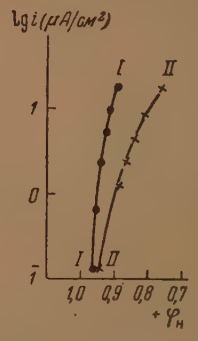


Рис. 8. Палладий. В атмосфере кислорода, $t = 20°$. I — $1N$ KOH; II — $0{,}1N$ KOH $+ 0{,}9N\ K_2SO_4$

На основании всех имеющихся в настоящее время экспериментальных данных можно указать две принципиально различные схемы катодного восстановления кислорода:

1. На серебре, золоте и ртути сущность процесса заключается в прямом присоединении электрона к адсорбированной молекуле кислорода.

2. На платине и палладии сущность процесса заключается во взаимодействии молекулы растворенного кислорода с адсорбированным атомом водорода, образовавшимся на поверхности в результате разряда.

ВЫВОДЫ

1. Подтверждено, что катодное восстановление кислорода в щелочных растворах на серебре, в отличие от ртути, связано с электрохимической поляризацией.

2. Исследовано катодное восстановление кислорода при различных его давлениях в кислых и щелочных растворах на гладкой и платинированной платине и на палладии.

3. Восстановление кислорода на платине и палладии лимитируется чисто химической стадией процесса.

Поступила
14.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Д. Нефедова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 21, 855, 1947.
2. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 332, 1949.
3. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 26, 216, 1952.
4. А. И. Красильщиков и В. А. Андреева, Журн. физ. химии, 27, 389, 1953.
5. Г. В. Акимов, Коррозия металлов в нейтральных электролитах с кислородной деполяризацией, ОНТИ, 1938.
6. В. А. Ройтер и Р. Б. Ямпольская, Журн. физ. химии, 9, 763, 1937.
7. Н. Д. Томашев, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
8. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, 18, 9, 1949.
9. В. Н. Модестова, Журн. физ. химии, 25, 1138, 1951.
10. Иофа и др., Журн. физ. химии, 23, 828, 1949.
11. В. С. Багоцкий и Д. Л. Мотов, ДАН, 71, 501, 1950.
12. И. Е. Яблокова и В. С. Багоцкий, ДАН, 85, 599, 1952.

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

К. Б. Яцимирский и Е. К. Золотарев

К настоящему времени в литературе приведено значительное количество данных по устойчивости комплексных ионов типа $M(C_2O_4)_2^{2-}$. Большинство этих данных относится к комплексам, образованным двухвалентными ионами элементов середины четвертого периода системы Д. И. Менделеева. Однако приведенные в литературе значения для констант нестойкости в случае одного и того же металла существенно отличаются друг от друга и нуждаются в дополнительной проверке. Так, например, для $Cu(C_2O_4)_2^{2-}$ различные исследователи получили следующие значения константы нестойкости: $3{,}3\cdot10^{-8}$ [1]; $6\cdot10^{-9}$ [2]; $4{,}8\cdot10^{-11}$ [3] и $2{,}05\cdot10^{-10}$ [4]. Критическая оценка имеющихся значений констант нестойкости могла бы быть проведена при наличии данных по изменению энтальпии при процессах комплексообразования. Однако термохимические данные по оксалатным комплексам в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для расчета изменения энтальпии определялась теплота смешения растворов соответствующих солей с растворами оксалатов калия и аммония. Тепловые эффекты измерялись в микрокалориметре типа Шоттки [5], видоизмененном и усовершенствованном кафедрой физической химии Ленинградского технологического института им. Ленсовета [6]. Объем реакционного сосуда (25 мл) был выбран с таким расчетом, чтобы можно было пренебречь изменением теплоемкости калориметрической жидкости. Наряду с определением теплот смешения были определены поправки на разведение растворов при смешении. Тепловые эффекты процессов комплексообразования рассчитывались по формуле:

$$\Delta H = -\frac{\delta \Delta h}{gc} + Q,$$

где δ — цена деления (кал/деление), Δh — изменение температуры с учетом поправки на радиацию (число делений); g — навеска раствора соли (граммы); c — концентрация раствора соли (мол/кг), Q — поправка на разведение раствора соли (ккал/моль).

Теплота разведения применяемых растворов оксалатов калия и аммония оказалась лежащей в пределах ошибки опыта и в расчетах не учитывалась. Поправка на радиацию рассчитывалась по методу Реньо — Пфаундлера [7].

Термохимические измерения проводились с растворами солей марганца, кобальта, никеля, меди и цинка. Минимальной концентрацией оксалат-иона, обеспечивающей сравнительно быстрое растворение образующегося первоначально оксалата, оказалась концентрация 0,25 мол/л.

Учитывалось, что наряду с комплексными ионами типа $M(C_2O_4)_2^{2-}$ могут образовываться ионы $M(C_2O_4)_3^{4-}$. В случае кобальта и цинка на это имеются указания в литературе [8,9]. Поэтому теплоты смешения определялись при различных концентрациях оксалат-иона во всех случаях, когда это было возможно. В случае марганца при повышении концентрации оксалата pH раствора увеличивалось и в связи с этим было возможно окисление Mn^{2+}. Это могло исказить и без того малый тепловой эффект образования оксалатного комплекса марганца. При смешении раствора соли меди с более концентрированным раствором оксалата калия образовывался осадок сравнительно мало растворимой двойной соли.

Исходные данные и полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Теплоты комплексообразования при 25°С

Соль	Концентрация раствора соли (моль/кг)	Концентрация оксалат-иона (мол/л)	Изменение температуры с учетом поправки на радиацию (делений)	Изменение энтальпии с учетом поправок (ккал/мол)	Среднее значение изменения энтальпии (ккал/мол)
$Mn(NO_3)_2$	1,18	0,25	5,2	—0,21	—0,2
		0,25	4,3	—0,19	
		0,25	4,9	—0,20	
$Co(NO_3)_2$	1,43	0,25	27,8	—1,53	—1,54
		0,25	25,2	—1,55	
		0,43	43,4	—2,10	—2,10
		0,57	57,2	—2,81	—2,72
		0,57	60,5	—2,62	
		0,83	65,5	—3,30	—3,42
		0,83	50,0	—3,53	
$Ni(NO_3)_2$	1,09	0,25	16,2	—1,15	—1,29
		0,25	19,4	—1,31	
		0,35	20,1	—1,27	—1,28
		0,35	20,3	—1,29	
		0,80	33,7	—2,17	—2,20
		0,80	32,3	—2,23	
$Cu(NO_3)_2$	2,22	0,25	94,5	—1,58	—1,59
		0,25	78,2	—1,63	
		0,25	67,8	—1,57	
$ZnSO_4$	1,24	0,25	30,2	—1,56	—1,55
		0,25	31,3	—1,55	
		0,25	42,8	—1,55	
		0,35	30,0	—1,52	—1,55
		0,35	30,6	—1,59	
		0,81	36,8	—1,93	—1,91
		0,81	36,3	—1789	

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1 видно, что тепловой эффект при комплексообразовании в случае Co^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} зависит от концентрации оксалат-иона. Это указывает на протекание в растворе нескольких процессов. Возможные процессы между ионом двухвалентного металла и оксалат-ионом можно описать следующими уравнениями:

$$M^{2+} + C_2O_4^{2-} = MC_2O_4; \quad (1)$$

$$M^{2+} + 2C_2O_4^{2-} = M(C_2O_4)_2^{2-} \quad (2)$$

$$M^{2+} + 3C_2O_4^{2-} = M(C_2O_4)_3^{4-}. \quad (3)$$

В условиях проведенных опытов процессом типа (1) можно пренебречь по следующим соображениям. По литературным данным [10] константы нестойкости комплексов типа MC_2O_4 в случае Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} имеют значения порядка $10^{-4} \div 10^{-6}$. Полагая, что значение константы нестойкости для $Zn(C_2O_4)_2^{2-}$, полученное полярографически Сартори [11] и методом растворимости Восбургом и Бекманом [12], наиболее близко к истинному значению ($4{,}7 \cdot 10^{-8}$ и $4{,}8 \cdot 10^{-8}$), можно оценить значение промежуточной константы нестойкости:

$$K = \frac{[MC_2O_4][C_2O_4^{2-}]}{[M(C_2O_4)_2^{2-}} \approx 10^{-3} \div 10^{-4}.$$

Так как в условиях проведенных опытов минимальной концентрацией оксалат-иона было 0,25 моль/л, то концентрация комплексной формы $M(C_2O_4)_2^{2-}$, по крайней мере, в тысячу раз должна была превысить концентрацию комплексной формы MC_2O_4. Поэтому замеренные тепловые эффекты следует отнести к процессам типа (2) и (3). Значения ΔH для процесса типа (2) можно найти экстраполяцией до концентраций оксалат-иона, при которых по литературным данным [12, 13] в случае Zn^2, Co^{2+} и Ni^{2+} в растворе преобладают комплексы типа $M(C_2O_4)_2^{2-}$. Для Ni^{2+} и Zn^{2+} значения ΔH, найденные экстраполяцией, совпадают со значениями ΔH при концентрации оксалат-иона 0,25 моль/л. Это позволяет заключить, что изменение энтальпии, найденное при смешении раствора соли меди с 0,25 M $(NH_4)_2C_2O_4$, относится к процессу типа (2), так как медь в периодической системе находится между никелем и цинком, и их двухвалентные ионы имеют примерно одинаковую электростатическую характеристику. Найденное изменение энтальпии при образовании оксалатного комплекса марганца также следует отнести к процессу типа (2), так как у комплексных соединений Mn^{2+} преобладает координационное число 4. Определенные значения изменений энтальпии в процессах типа (2) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение энтальпии в процессах: $M^{2+}+2C_2O_4^{2-}=M(C_2O_4)_2^{2-}$

Процесс	Изменение энтальпии (ккал/мол)
$Mn^{2+}+2C_2O_4^{2-}=Mn\ (C_2O_4)_2^{2-}$	—0,20
$Co^{2+}+2C_2O_4^{2-}=Co\ (C_2O_4)_2^{2-}$	—0,80
$Ni^{2+}+2C_2O_4^{2-}=Ni\ (C_2O_4)_2^{2-}$	—1,23
$Cu^{2+}+2C_2O_4^{2-}=Cu\ (C_2O_4)_2^{2-}$	—1,59
$Zn^{2+}+2C_2O_4^{2-}=Zn\ (C_2O_4)_2^{2-}$	—1,55

Термохимические данные позволяют также заключить, что для Co^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} при повышении концентрации оксалат-иона образуются комплексные ионы типа $M(C_2O_4)_3^{4-}$. Полученные данные, однако, недостаточны для определения изменения энтальпии в процессах образования ионов $M(C_2O_2)_3^{4-}$.

Определенные значения изменений энтальпии для процессов типа (2) позволяют подойти к оценке констант нестойкости ионов $M(C_2O_4)_2^{2-}$. Связь константы нестойкости с изменением энтальпии передается уравнением

$$RT\ln K = \Delta H - T\Delta S, \qquad (4)$$

где K — константа нестойкости; ΔH — изменение энтальпии; ΔS — изменение энтропии.

Изменение энтропии в процессе:

$$M_{(aq)} + nA_{(aq)} = MA_{n\,(aq)}$$

складывается из изменения энтропии при дегидратации исходных частиц ($-\Delta S_{гидр.М}$ и $n\Delta S_{гидр.А}$), изменения энтропии при синтезе комплексной

частицы (ΔS синтеза, которое по правилу Кобозева [14] равно $-22\ n$) и изменения энтропии при гидратации комплексной частицы ($\Delta S_{\text{гидр. MA}_n}$).

В однотипных реакциях комплексообразования с одним и тем же аддендом ΔS синтеза и $n\Delta S_{\text{A}}$ являются постоянными, $\Delta S_{\text{гидр.MA}_n}$ в первом приближении также можно считать постоянным, так как крупные комплексные ионы обладают одинаковым зарядом, внешним строением и почти одинаковыми размерами. Тогда для изменения энтропии в однотипных реакциях с одним и тем же аддендом получается уравнение:

$$\Delta S = S_{\text{M(г)}} - S_{\text{M(aq)}} + \text{const}, \tag{5}$$

где $S_{\text{M(г)}}$ — энтропия M в газообразном состоянии (может быть определена по уравнению Закура), $S_{\text{M(aq)}}$ — энтропия M в водном растворе,

$$\text{const} = \Delta S_{\text{гидр.MA}_n} - n\Delta S_{\text{гидр.A}} - 22\ n.$$

К сожалению, не для каждого иона энтропия в растворе определена достаточно точно, а для некоторых водных ионов энтропия не определена вовсе. В то же время многочисленные опытные данные указывают на то, что между изменением энтропии ионов при гидратации и теплотой гидратации L_{M} существует связь, передаваемая уравнением

$$-\Delta S_{\text{гидр.M}} = 0{,}1\, L_{\text{M}} + 7. \tag{6}$$

Подставляя значение $-\Delta S_{\text{гидр.M}}$ из уравнения (6) в уравнение (5), можно получить следующее уравнение для изменения энтропии в однотипных реакциях с одним и тем же аддендом:

$$\Delta S = 0{,}1\, L_{\text{M}} + \text{A}, \tag{7}$$

где $\text{A} = \text{const}_2$.

Из уравнений (4) и (7) получается следующее уравнение для константы нестойкости

$$\lg K = \frac{\Delta H}{2{,}3RT} - \frac{0{,}1\, L_{\text{M}}}{2{,}3\, R} - B,$$

которое после подстановки значений R и T будет иметь вид

$$\lg K = \frac{\Delta H}{1364} - \frac{L_{\text{M}}}{45{,}75} - B. \tag{8}$$

Если теплоты гидратации центральных ионов различаются между собой незначительно, то уравнение (8) переходит в уравнение

$$\lg K = \frac{\Delta H}{1346} - \text{const},$$

которое может быть получено на основании правила о примерном постоянстве изменения энтропии в однотипных реакциях комплексообразования, установленном ранее одним из нас [15].

Таким образом, если известны значения тепловых эффектов в ряду однотипных реакций и константа равновесия одной из этих реакций, то при помощи уравнения (8) можно вычислить константы равновесия других реакций этого ряда. Выше указывалось, что значение константы нестойкости комплексного иона $Zn(C_2O_4)_2^{2-}$, равное $4{,}8\cdot10^{-8}$, следует считать правильным. Опираясь на это значение и на полученные термохимические данные, мы рассчитали константы нестойкости ионов $Mn(C_2O_4)_2^{2-}$, $Co(C_2O_4)_2^{2-}$, $Ni(C_2O_4)_2^{2-}$ и $Cu(C_2O_4)_2^{2-}$, значения которых приводятся в табл. 3. В табл. 3 даны также значения констант нестойкости этих ионов по литературным данным.

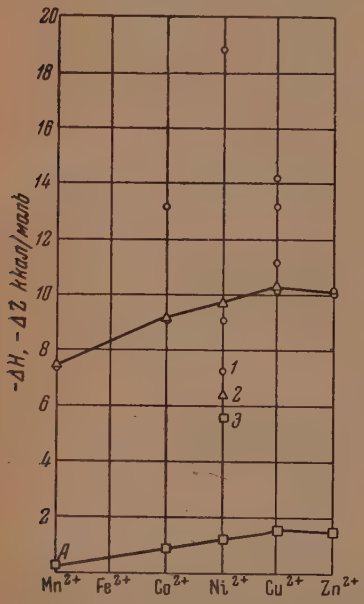
Таблица 3

Константы нестойкости ионов $M(C_2O_4)_2^2$ по литературным данным и по уравнению (8)

Формула комплексного иона	Константа нестойкости по литературным данным	Контанта нестойкости по уравнению (8)
$Mn(C_2O_4)_2^{2-}$	$4{,}6\cdot10^{-5}$ [16]	$3{,}9\cdot10^{-5}$
$Co(C_2O_4)_2^{2-}$	$1{,}9\cdot10^{-10}$ (11); $2{,}2\cdot20^{-7}$ [13]	$1{,}8\cdot10^{-7}$
$Ni(C_2O_4)_2^{2-}$	$1{,}9\cdot10^{-14}$ [11]; $3{,}1\cdot10^{-7}$ [13]	$6{,}6\cdot10^{-8}$
$Cu(C_2O_4)_2^{2-}$	$3{,}3\cdot10^{-8}$ [1]; $7\cdot10^{-9}$ [2] $4{,}8\cdot10^{-11}$ [3]; $2{,}05\cdot10^{-10}$ (4)	$2{,}3\cdot10^{-8}$
$Zn(C_2O_4)_2^{2-}$	$4{,}8\cdot10^{-8}$ [11]; $4{,}7\cdot10^{-8}$ [12] $7{,}05\cdot10^{-9}$ [4]	$4{,}8\cdot10^{-8}$

На рисунке даны точки, соответствующие значениям изменения термодинамического потенциала (ΔZ), и изменения энтальпии (ΔH) для процессов типа (2).

Проведенная через точки, соответствующая значениям ΔZ, рассчитанным на основании уравнения (8), ломаная CD почти симбатна ломаной AB для значений ΔH. Из графика видно, что значения ΔZ в случае $Mn(C_2O_4)_2^{2-}$, $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ и $Cu(C_2O_4)_2^{2-}$, рассчитанные по литературным данным [16, 13, 1], лежат в непосредственной близости от ломаной CD, что позволяет заключить, что $K_{Mn(C_2O_4)_2^{2-}} = 4{,}6\cdot10^{-6}$, $K_{Co(C_2O_4)_2^{2-}} = 2{,}2\cdot10^{-7}$ и $K_{Cu(C_2O_4)_2^{2-}} = 3{,}3\cdot10^{-8}$, найденные экспериментально, удовлетворительно согласуются с результатами, полученными по уравнению (8). Значение константы нестойкости $Ni(C_2O_4)_2^{2-}$, равное $3{,}1\cdot10^{-7}$ [13], явно нуждается в исправлении не только потому, что соответствующее ему значение ΔZ значительно удалено от ломаной CD, но и потому, что согласно закономерности, установленной А. А. Гринбергом и одним из нас [17], устойчивость однотипных комплексов в ряду Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} должна нарастать от Mn^{2+} к Cu^{2+} и падать от Cu^{2+} к Zn^{2+}. К сожалению, исследователи, давшие значения для $K_{Co(C_2O_4)_2^{2-}}$ и $K_{Ni(C_2O_4)_2^{2-}}$, не приводят метода расчета этих величин и не дают ссылки на произведения растворимости (ПР) оксалатов кобальта и никеля. Помещенные в литературе [13, 10] данные по растворимости оксалатов кобальта и никеля в воде и константы нестойкости комплексов $CoC_2O_{4(aq)}$ и $NiC_2O_{4(aq)}$ позволяют рассчитать произведение растворимости для этих солей. Расчет показывает, что $ПР_{CoC_2O_4} = 2{,}9\cdot10^{-9}$ и $ПР_{NiC_2O_4} = 3{,}6\cdot10^{-10}$. Пересчитанные на основании этих значений ПР константы нестойкости комплексов $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ и $Ni(C_2O_4)_2^{2-}$ оказываются соответственно равными $1{,}9\cdot10^{-7}$ и $5{,}1\cdot10^{-8}$, что



1 — значение ΔZ по литературным данным; *2* — значение ΔZ из уравнения (8), *3* — значение ΔH

находится в удовлетворительном согласии с результатами, полученными по уравнению (8). Упомянутая ранее закономерность об устойчивости комплексов в ряду Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} позволяет оценить значения ΔH и ΔZ для процесса:

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2C_2O^{2-}_{4(aq)} = Fe(C_2O_4)^{2-}_2,$$

экспериментальное исследование которого затруднительно из-за легкой окисляемости Fe^{2+}. Найденные интерполяцией (см. рисунок) значения ΔH и ΔZ оказались соответственно равными — 0,5 ккал/моль и — 8,3 ккал/моль, что соответствует $K_{Fe(C_2O_4)^{2-}_2} = 8{,}1 \cdot 10^{-7}$.

В. Ф. Торопова [18] полярографическим методом установила, что

$$\frac{K_{Fe(C_2O_4)^{3-}_3}}{K_{Fe(C_2O_4)^{2-}_2}} = 4{,}5 \cdot 10^{-15}.$$

Это отношение констант нестойкости оксалатных комплексов Fe^{3+} и Fe^{2+} и найденная интерполяцией $K_{Fe(C_2O_4)^{2-}_2}$ позволяют найти $K_{Fe(C_2O_4)^{3-}_3}$, которая оказалась равной $3{,}7 \cdot 10^{21}$, что удовлетворительно согласуется со значением $6{,}3 \cdot 10^{-21}$, найденным потенциометрическим методом Лямблинг [19].

Проведенные измерения и расчеты позволяют рекомендовать для процессов типа (2) в случае, когда $M^{2+} = Mn^{2+}$, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, термодинамические характеристики, помещенные в табл. 4.

Таблица 4

Константы нестойкости и изменения энтальпии, термодинамического потенциала и энтропии в процессах $M^{2+} + 2C_2O^{2-}_4 = M(C_2O_4)^{2-}_2$

Процесс	Константа нестойкости	Изменение энтальпии $\left(\frac{ккал}{моль}\right)$	Изменение термодинамич. потенциала $\left(\frac{ккал}{моль}\right)$	Изменение энтропии $\left(\frac{кал}{град.}\right)$
$Mn^{2+}+2C_2O^{2-}_4 = Mn(C_2O_4)^{2-}_2$	$4{,}6\ 10^{-6}$	—0,20	—7,3	23,8
$Fe^{2+}+2C_2O^{2-}_4 = Fe(C_2O_4)^{2-}_2$	$8{,}1\ 10^{-7}$	—0,50	—8,3	26,2
$Co^{2+}+2C_2O^{2-}_4 = Co(C_2O_4)^{2-}_2$	$1{,}9\ 10^{-7}$	—0,80	—9,2	28,2
$Ni^{2+}+2C_2O^{2-}_4 = Ni(C_2O_4)^{2-}_2$	$6{,}6\ 10^{-8}$	—1,23	—9,8	28,8
$Cu^{2+}+2C_2O^{2-}_4 = Cu(C_2O_4)^{2-}_2$	$3{,}3\ 10^{-8}$	—1,59	—10,2	29,0
$Zn^{2+}+2C_2O^{2-}_4 = Zn(C_2O_4)^{2-}_2$	$4{,}8\ 10^{-8}$	—1,55	—10,0	28,4

ВЫВОДЫ

1. Определены теплоты реакций типа:

$$M^{2+}_{(aq)} + 2C_2O^{2-}_{4(aq)} = H(C_2O_4)^{2-}_{2(aq)},$$

где M^{2+} соответствует Mn^{2+}, Co^{2+},, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+}.

2. Проверены имеющиеся в литературе константы нестойкости комплексных ионов: $Mn(C_2O_4)^{2-}_2$, $Co(C_2O_4)^{2-}_2$, $Ni(C_2O_4)^{2-}_2$, $Cu(C_2O_4)^{2-}_2$, $Zn(C_2O_4)^{2-}_2$ и $Fe(C_2O_4)^{3-}_3$.

3. Оценены теплота реакции образования $Fe(C_2O_4)^{2-}_2$ из Fe^{2+} и $C_2O^{2-}_4$ в водном растворе и константа нестойкости этого иона.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
16. XI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. H. L. Riley, Journ. Chem. Soc., 1307, 1929.
2. H. T. Britton, M. Jarret, Journ. Chem. Soc., 1489, 1936.
3. L. Meites, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 184, 1950.
4. А. И. Стабровский, Журн. физ. химии, 26, 949, 1952.
5. H. Schottky, Zs. phys. Chem., 64, 424, 1908.
6. К. Б. Яцимирский, В. В. Харитонов, Журн. физ. химии, 27, 799, 1953.
7. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Госхимиздат, 1934.
8. F. Ephraim, B., 42, 3855, 1909.
9. G. Bodländer, B., 36, 3924, 1903.
10. R. W. Money, C. W. Davies, Trans. Farad. Soc., 60, 2314, 1938.
11. G. Sartori, Gazz. chim. ital., 64, 3, 1934.
12. Y. C. Vosburgh, J. E. Beckman, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 1028, 1940.
13. J. E. Barney, W. J. Argersinger, C. A. Reynolds, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 3785, 1951.
14. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 22, 1002, 1948.
15. К. Б. Яцимирский, Журн. физ. химии, 25, 221 1951.
16. R. W. Money, C. W. Davies, Journ. Chem. Soc., 400, 1932.
17. А. А. Гринберг, К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 211, 1952.
18. В. Ф. Торопова, Журн. общ. химии, 11, 1221, 1941.
19. J. Lambling, Bull. Soc. chim. Fr., 495, 1949.

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ

Н. М. Баженов и М. В. Волькенштейн

Оптическая активность — свойство молекул, особенно чувствительное к любым изменениям их строения, к любым внутренним и внешним взаимодействиям. Оптические активности поворотных изомеров данного вещества могут весьма сильно разниться. В этом смысле отнюдь не случайно, что сама идея о существовании поворотной изомерии впервые возникла в результате изучения температурного хода оптической активности эфиров винной кислоты [1], [2]. Однако, несмотря на сказанное, исследований такого рода еще очень мало (ср. [3], [4]). Это объясняется следующими причинами. Во-первых, до недавнего времени мы не располагали молекулярной теорией оптической активности, позволяющей связать ее с химическим строением вещества. Во-вторых, чрезвычайная чувствительность оптической активности к межмолекулярному взаимодействию препятствует отделению эффектов, определяемых строением молекул и внутренним вращением в них, от влияния растворителя. В-третьих, трудности измерения температурного хода оптической активности слабовращающих веществ весьма велики.

В настоящее время мы располагаем теорией, позволяющей в некоторых случаях установить количественную связь между значением оптической активности, с одной стороны, и природой и расположением атомов и связей в молекуле — с другой. На основе общей теории электрических и оптических свойств жидкостей и растворов удалось создать экспериментальный метод разделения внутримолекулярных эффектов и влияния растворителя на оптическую активность. Экспериментальные трудности, определяемые необходимостью измерять малые изменения малых значений вращающей способности, могут быть преодолены путем перехода к измерениям в ультрафиолетовой области спектра. Нами разработана методика таких измерений, изложенная ниже.

Задачей настоящей работы являлось определение разностей энергий (и, по возможности, энтропий) поворотных изомеров на основании температурного хода оптической активности ряда веществ. В частности, нас интересовало внутреннее вращение вокруг единичных связей, соседних с двойными, так как именно такое внутреннее вращение имеет существенное влияние на свойства каучукоподобных полимеров, получаемых путем полимеризации диенов. В качестве модельных веществ были выбраны следующие:

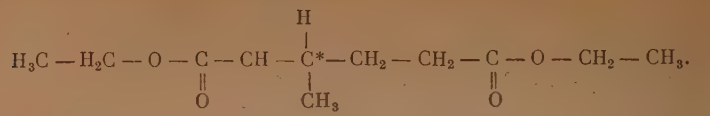
1. Метилвинилкарбинол $H_3C(HO)C^*(H)CH = CH_2$.
2. Этилвинилкарбинол $H_5C_2(HO)C^*(H)CH = CH_2$.
3. Метилаллилкарбинол $H_3C(HO)C^*(H)CH_2CH = CH_2$.

Совокупность связей C— C — C — C = C моделирует полимерную цепочку каучука.

Для сопоставления свойств соединений, содержащих двойные связи, с насыщенными нами были исследованы также

4. Октанол-2 $H_3C(HO)C^*(H)C_6H_{13}$.

5. Диэтиловый эфир β-метиладипиновой кислоты



Все эти вещества обладают относительно малым удельным вращением в видимой области. Однако при приближении к собственной полосе поглощения, при переходе в ультрафиолетовую область их удельное вращение сильно возрастает.

Наряду с первой и основной задачей работы — изучением внутреннего вращения вокруг единичных связей — перед нами стояла и вторая: проводя измерения оптической активности в широком интервале температур и длин волн, мы должны были получить ряд выводов о влиянии химического строения вещества на оптическую активность и, в частности, о роли π-связей. Очевидно, что этот вопрос представляет значительный интерес в связи со все более широким применением оптической активности к изучению строения молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Задачи эксперимента

Для получения молекулярных постоянных, не искаженных межмолекулярным взаимодействием, необходимо исследовать вещество в газовой фазе или в разбавленных растворах в инертных (бездипольных) растворителях.

Однако даже такие растворители влияют на оптическую активность вещества. Влияние это может быть оценено теоретически. Бекман и Коген [6] развили теорию влияния растворителя на оптическую активность, применимую к интересующему нас случаю разбавленного раствора в бездипольном растворителе. Эта теория приводит к соотношению

$$\Omega = \frac{[\alpha]}{n^2+2} = \Omega_0 + B\,\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}, \qquad (1)$$

где Ω — измеряемая удельная вращаемость раствора, $[\alpha]$ — удельное вращение, n — показатель преломления и ε — диэлектрическая проницаемость раствора; B — константа, зависящая только от растворенного вещества, равно как и Ω_0 — истинная удельная вращаемость.

Нашей целью является определение величины Ω_0, ее температурной и дисперсионной зависимости. Соотношение (1) дает такую возможность. Необходимо, очевидно, определение Ω, n и ε в различных растворителях при различных температурах и длинах волн.

Убедившись предварительно в справедливости соотношения (1), мы сможем найти константу B, а отсюда $\Omega_0(T, \lambda)$. Такой метод был применен в работах [3] и [4].

Как уже указывалось, для увеличения чувствительности метода мы обратились к измерениям в ультрафиолетовой области. Таким образом, необходимо экспериментально определить:

1) угол поворота плоскости поляризации α исследуемыми растворами в широком интервале длин волн;

2) плотности d и их температурный ход для всех растворов: из этих данных определяются соответствующие коэффициенты объемного расширения;

3) концентрации c исследуемых растворов;

4) показатели преломления n и их температурный ход как в видимой, так и в ультрафиолетовой области спектра; для последней цели мы применили диффракционный метод И. В. Обреимова [7];

5) диэлектрические проницаемости ε.

Определение плотностей концентраций и коэффициентов объемного расширения

Определение плотностей при различных температурах проводилось при помощи пикнометра. Температура поддерживалась ультратермостатом. Для точного задания концентрации мы применяли двугорлую мерную колбочку объемом в 20 см³. Концентрация определялась точным взвешиванием.

Определение удельного вращения в ультрафиолетовой области спектра

Вращение плоскости поляризации в видимой области исследовалось на установке, описанной ранее [4].

Ультрафиолетовой поляриметрии посвящено значительное число работ (ср. [8],[9]). Однако все описанные методы имеют существенные недостатки, весьма сложны и требуют специальной аппаратуры. Ниже описан разработанный нами метод, отличающийся простотой и точностью.

На рис. 1 представлена схема установки. Луч от источника света *Л* (ртутная дуговая лампа высокого давления), помещенного в фокусе кварцевого конденсора *К*, проходит через поляризатор *П*, сделанный из шпата, причем склеивающий слой канадского бальзама заменен тонкой плоскопараллельной пластинкой из плавленного кварца, поставленной на оптический контакт с клиньями призмы; размеры 12 × 12 × × 22 мм.

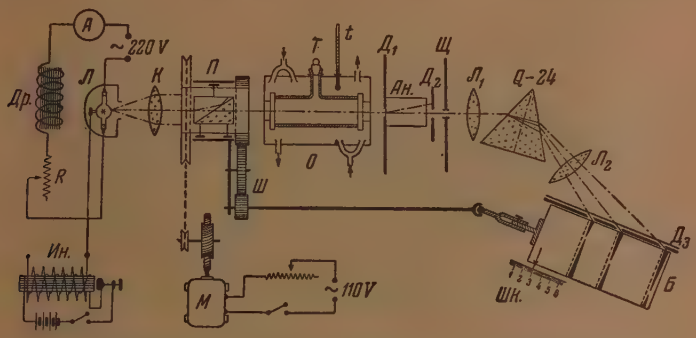


Рис. 1. Ультрафиолетовый поляриметр. *Л* — ртутная лампа; *К* — конденсор кварцевый; *П*—поляризатор; *Т* — трубка поляриметрическая; *Ан* — анализатор; *Q*-24 — кварцевый спектрограф; *Б* — барабан с фотопленкой.

Поляризатор вращается вокруг оптической оси синхронно со связанным с ним системой шестерен, шарнира и стержней барабаном кассеты спектрографа *Б*. Луч, прошедший поляриметрическую трубку *О* и неподвижный шпатовый анализатор *Ан*, попадает в кварцевый спектрограф Q-24. На фотопленке вращающегося барабана каждая спектральная линия дает развертку с распределением интенсивностей, соответствующим закону $I = I_0 \cos^2 \alpha$. За время одного полного оборота барабана поляризатор поворачивается на 180°. Ни непостоянство светового потока, ни колебания в значении скорости вращения не влияют на получаемую картину.

Если между *П* и *Ан* поместить оптически-деятельное вещество, положение минимума интенсивности на развертке спектральной линии изменится. По смещению минимума определяется угол поворота плоскости поляризации.

Между шторкой кассеты и барабаном была расположена диафрагма $Д_3$, представляющая собой тонкую металлическую пластинку с прорезанными в ней маленькими прямоугольными отверстиями, через которые проходили только пучки света с $\lambda = 289$, 334 и 436 mμ. $Д_3$ удерживается в постоянном положении.

Смещая барабан вдоль его оси, можно на одной пленке получить ряд спектрограмм, дающих, например, температурную зависимость угла вращения сразу для всех выбранных волн. Если удалить $Д_3$, то из двух последовательных фотографий (первая дает нулевые положения) можно получить дисперсию, оптической активности по всему спектру. На рис. 2 и 3 приведены образцы полученных спектрограмм. Для точного определения положения минимумов на спектрограмме каждая линия тщательно про-

меряется по ее длине при помощи микрофотометра МФ-2. Удельное вращение вычислялось по формуле.

$$[\alpha]_{\lambda}^{T} = \frac{\alpha\,[1 + \beta\,(t^0 - 20)]}{ckl}, \qquad (2)$$

где α — измеренный поворот плоскости поляризации; β — коэффициент объемного расширения раствора; c — концентрация исследуемого вещества в г/см³ раствора; k — коэффициент, характеризующий степень разделения антиподов (ck — концентрация оптически-деятельного вещества); l — длина трубки в дециметрах.

Рефрактометрические измерения

Показатель преломления n в видимой области определялся на рефрактометре типа Пульфриха ПРФ-23 с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$. Температура поддерживалась ультратермостатом.

Измерения в ультрафиолетовой области осуществлялись диффракционным методом И. В. Обреимова [7]. Установка была собрана на кварцевом спектрографе ИС-22, источником света служила водородная лампа, эталонная пластинка была изготовлена из плавленого кварца *. На рис. 4 приведен пример диффракционной картины, полученной для диэтилового эфира β-метиладипиновой кислоты. Счет числа диффракционных пятен производился на спектропроекторе ДСП-1.

В ходе работы было установлено, что достаточно экспериментально определить температурный ход n для выбранных длин волн для чистого оптически-активного вещества, а также для всех примененных растворителей, и для контроля измерить n каждого раствора только при одной длине волны при $t = 20°$ С. Показатели преломления раствора для других длин волн и температур могут быть вычислены с достаточной точностью по формуле, основанной на аддитивности рефракций:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{c}{d_1}\,\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + \left(1 - \frac{c}{d_1}\right)\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}, \qquad (3)$$

где индекс 1 относится к растворенному веществу, а 2 — к растворителю.

Диэлектрическая проницаемость растворов

Измерение диэлектрической проницаемости ε и ее температурного хода осуществлялось при помощи куметра КВ-1 на частоте 10 Мгц. Установка описана в работе [4]. Для расчета применялась формула, аналогичная (3).

Характеристика веществ

Исследованные вещества были синтезированы в нашей лаборатории Ж. С. Согомонянцем.

Рацемический метилвинилкарбинол был получен по методу Гриньяра из акролеина и бромистого метила. Продукт имел т. кип. 95—97° С. Разделение антиподов производилось кристаллизацией бруциновой соли кислого фталевого эфира метилвинилкарбинола по способу, описанному в работе [10]. Разделение было неполным, полученный l-метилвинилкарбинол имел $[\alpha]_{589}^{20} = 9{,}95°$ (литературные данные 33,89°). Это заставляло нас вводить поправочный множитель $k = 0{,}309$; т. кип. = 95—96°; $d_4^{20} = 0{,}8318$; $n_D^{20} = 1{,}4132$; $\varepsilon_{20} = 16{,}19$; $\beta = 13{,}0 \cdot 10^{-4}$.

Этилвинилкарбинол был получен из акролеина и бромистого этила и разделен по способу, описанному в работе [11]. $[\alpha]_D^{20} = 10{,}5°$ (литературные данные 35,2°); $k = 0{,}288$; т. кип. = 114—115°; $d_4^{20} = 0{,}8406$; $n_D^{20} = 1{,}4181$; $\varepsilon_{20} = 12{,}94$; $\beta = 12{,}0 \cdot 10^{-4}$

Метилаллилкарбинол был получен из ацетальдегида и бромистого аллила и разделен по способу, описанному в работах [12], [13], [14]; т. кип. = 115—117°, $[\alpha]_D^{20} = 4{,}5°$ (полному разделению соответствует 6,3°, отсюда $k = 0{,}717$); $d_4^{20} = 0{,}8342$; $n_D^{20} = 1{,}4237$; $\beta = 10{,}8 \cdot 10^{-4}$; $\varepsilon_{20} = 14{,}79$.

---

* Приносим нашу искреннюю благодарность И. В. Обреимову за помощь в освоении его метода и за любезное предоставление данных, относящихся к эталонным жидкостям.

Рис. 2. Смещение минимума при изменении концентрации оптически-активного раствора. *I* — отсчетная линия, *II* — растворы. Раствор с концентрацией в г/см³: *1*—0,1054; *2*—0,0704; *3*—0,0426; *4*—0,0258; *5*—0,0114.

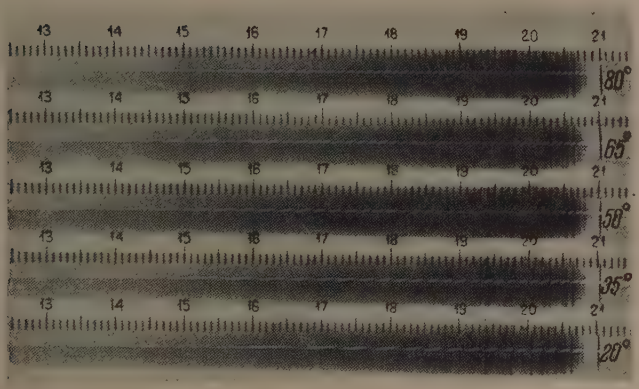


Рис. 4. Диффракционная картина по И. В. Обреимову для диэтилового эфира β-метиладипиновой кислоты при различных температурах

Рис. 3. Температурный ход α для метилвинилкарбинола в гептане, $c = 0{,}05$ г / см^3 при различных температурах. *1* — 80°; *2* — 65°; *3* — 50°; *4* — 35°; *5* — 20°; *6* — 15°; *7* — чистый растворитель. *I* — отсчетная линия; *II* — $\lambda = 289$ mμ; *III* — $\lambda = 334$ mμ, *IV* — $\lambda = 436$ mμ

Октанол 2 получен в оптически-деятельной форме кристаллизацией бруциновой соли кислого фталата [15], т. кип. 86° при 20 мм рт. ст.; $[\alpha]_D^{20} = 9{,}7°$ ($k = 1$); $d_4^{29} = 0{,}8216$; $n_D^{20} = 1{,}4261$; $\varepsilon_{20} = 8{,}34$.

Метиладипиновая кислота получалась окислением ментола перманганатом по способу В. В. Марковникова [16]; т. кип. 183—185° при 8 мм рт. ст.; т. пл. 84—85°; $[\alpha]_D^{20} = 8{,}6°$.

Раствор кислоты в абсолютном спирте этерифицировался путем пропускания через него сильной струи сухого HCl. После двукратной перегонки под вакуумом был выделен диэтиловый эфир β-метиладипиновой кислоты с т. кип. 110—111° при 7 мм рт. ст.; $[\alpha]_D^{20} = 2{,}42°$ ($k = 1$); $d_4^{20} = 0{,}9949$; $n_D^{20} = 1{,}4303$; $\varepsilon_{20} = 6{,}05$; $\beta = 9 \cdot 10^{-4}$.

Константы всех веществ находятся в согласии с литературными данными.

Растворители

В качестве растворителей применялись н-гексан, н-гептан, CCl_4, циклогексан, бензол и диоксан. Все растворители тщательно очищались; их чистота контролировалась значениями констант и ультрафиолетовым спектром поглощения.

Таблица 1

Константы применявшихся растворителей имели следующие значения

	Т. пл.	Т. кип.	n_D^{20}	d_4^{20}	ε_{20}	$\beta \cdot 10^4$
н-Гексан	—94	69	1,3754	0,659	1,860	13,5
н-Гептан	—91	98	1,3878	0,684	1,919	10,3
CCl_4	—29	76,8	1,4606	1,595	2,219	12,2
Циклогексан	6,5	81	1,4263	0,7791	2,022	12,0
Диоксан	11	101	1,4224	1,0338	2,211	10,9
Бензол	6	80	1,5019	0,879	2,286	12

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные нами экспериментальные данные не находятся в согласии с формулой (1) Бекмана и Когена. Мы получали значительный разброс экспериментальных точек относительно прямой $\Omega\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right)$. Тем не менее мы, пользуясь методом наименьших квадратов, проводили такую прямую и находили эффективные значения Ω_0. При этом мы совершали неизбежную ошибку при определении абсолютного значения Ω_0, но не его температурного хода. Действительно, оказалось, что температурная зависимость $\Omega(T)$ в отдельных растворителях такая же, как и $\Omega_0(T)$. Примененный нами метод не дает, таким образом, возможности полностью исключить влияние растворителя на вращаемость, но исключает влияние растворителя на температурный ход $\Omega_0(T)$.

В табл. 2 приводятся данные для метилвинилкарбинола при $\lambda = 334$ mμ.

Дисперсионная зависимость $\Omega_0(T)$ для растворенного метилвинилкарбинола характеризуется данными табл. 3.

В табл. 4 приводим значения Ω_0(T) для исследованных веществ при $\lambda = 334$ mμ.

Вращаемость $\Omega_0(T)$ для всех исследованных веществ представлена кривыми на рис. 5.

Таблица 2

Растворитель и концентрация	Основные данные	15°	20°	35°	50°	65°
Гептан	$[\alpha]$	207,5	200,6	180,2	161,2	142,8
c=0,05043	$\frac{n^2+2}{\Omega}$	4,001	3,995	3,974	3,955	3,934
	Ω	51,8	50,2	45,4	40,8	36,3
	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	0,2727	0,2709	0,2674	0,2630	0,2588
Диоксан	$[\alpha]$	213,7	208,2	192,3	180,8	171,1
c=0,05308	$\frac{n^2+2}{\Omega}$	4,101	4,093	4,071	4,050	4,031
	Ω	52,1	50,9	47,2	44,6	42,4
	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	0,3238	0,3225	0,3188	0,3147	0,3106
Бензол	$[\alpha]$	184,8	174,8	152,2	133,5	118,4
c=0,06094	$\frac{n^2+2}{\Omega}$	4,231	4,222	4,196	4,171	4,145
	Ω	43,7	41,4	36,3	32,0	28,6
	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	0,3347	0,3328	0,3269	0,3206	0,3142
Четыреххлористый углерод	$[\alpha]$	186,0	176,1	153,8	139,0	128,1
c=0,06358	$\frac{n^2+2}{\Omega}$	4,434	4,423	4,392	4,361	4,329
	Ω	41,9	39,8	35,0	31,9	29,6
	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	0,3255	0,3241	0,3198	0,3150	0,3086
Циклогексан	$[\alpha]$	198,2	191,0	173,1	158,3	147,7
c=0,06149	$\frac{n^2+2}{\Omega}$	4,113	4,106	4,079	4,061	4,037
	Ω	48,2	46,5	42,4	39,0	36,6
	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	0,2920	0,2901	0,2839	0,2776	0,2707
Гексан	$[\alpha]$	195,0	181,4	141,0	113,8	93,7
c=0,05432	$\frac{n^2+2}{\Omega}$	3,967	3,960	3,944	3,917	3,901
	Ω	49,2	45,8	35,8	29,0	24,0
	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	0,2647	0,2628	0,2569	0,2525	0,2484
	Ω_0	71,7	66,4	45,7	30,4	18,1

Таблица 3

λ, mμ	15°	20°	35°	50°	65°
435,8	24,8	22,5	15,2	9,7	1,
334	71,7	66,4	45,7	30,4	18,
289	133	119	83	55	29

Таблица 4

Вещество	15°	20°	35°	50°	65°
Метилвинилкарбинол	71,7	66,4	45,7	30,4	18,1
Этилвинилкарбинол	59,8	51,6	28,1	1,3	—15,1
Метилаллилкарбинол	—	7,7	2,2	—2,3	—5,6
Октанол-2	—	33,6	31,9	29,8	29,0
Диэтиловый эфир β-метиладипино-метиладипиновой кислоты	—	—0,1	—2,2	—4,4	—6,6

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с распределением Больцмана, температурный ход оптической активности смеси поворотных изомеров должен описываться формулой

$$\Omega_0(T) = \frac{\Omega_1 + \sum_{k=2}^{n} A_k \Omega_k e^{-\Delta E_k/RT}}{1 + \sum_{k=2}^{n} A_k e^{-\Delta E_k/RT}}; \qquad (4)$$

где $\Omega_0(T)$ — наблюдаемая вращаемость смеси; Ω_1 — вращаемость наиболее устойчивого поворотного изомера; Ω_k — вращаемость остальных изомеров;

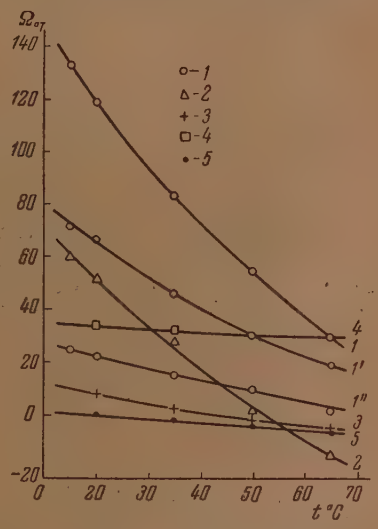


Рис. 5. Зависимость оптической активности от температуры. *1*—метилвинилкарбинол, 289°; *1'* — метилвинилкарбинол, 334°; *1''* — метилвинилкарбинол, 436°; *2* — этилвинилкарбинол, 334°; *3* — метилвинилкарбинол, 334°; *4* — октанол-2, 334°; *5* — диэтиловый эфир β-метиладипиновой кислоты, 334°.

n — число поворотных изомеров; ΔE_k — разность энергий (энтальпий) k-го и первого изомеров; ΔS_k — разность их энтропий, $A_k = e^{-\Delta S_k/R}$; R — газовая постоянная.

Метилвинилкарбинол имеет всего два изомера; следовательно,

$$\Omega_0(T) = \frac{\Omega_1 + A\Omega_2 e^{-\Delta E/RT}}{1 + Ae^{-\Delta E/RT}}. \qquad (5)$$

В остальных случаях число поворотных изомеров больше двух. Наши опыты не давали возможности определить порознь свойства каждого изомера, поэтому мы пользовались формулой (5), в которой A, Ω_2 имеют смысл усредненных характеристик

$$e^{-(\Delta E)/RT} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} e^{-\Delta E_k/RT}; \Delta E = RT\left(\ln n - \ln \sum_k e^{-\Delta E_k/RT}\right); \qquad (6)$$

$$A = \sum_k A_k e^{-\Delta E_k/RT} \Big/ \sum_k e^{-\Delta E_k/RT}; \qquad (7)$$

$$\Omega_2 = \sum_k A_k \Omega_k e^{-\Delta E_k/RT} \Big/ \sum_k A_k e^{-\Delta E_k/RT}, \qquad (8)$$

n — число поворотных изомеров.

Четыре параметра Ω_1, Ω_2, A и ΔE определялись из температурного хода Ω_0. Мы пользовались экстраполяцией $\Omega_0(T)$ к $T=0$ и к $1/T=0$. В первом случае получаем условие $\Omega_0(T)=\Omega_1$, во втором $\Omega_0(T)=(\Omega_1+A\Omega_2)/(1+A)=\Omega_\infty$.

Экспериментальные данные представлялись эмпирическими уравнениями

$$\Omega_0(T)=K+LT+MT^2; \tag{9}$$

$$\Omega_0\left(\frac{1}{T}\right)=K'+L'\frac{1}{T}+M'\frac{1}{T^2}. \tag{10}$$

Коэффициенты K, K', L, L' M и M', определяющие наименьшие разности экспериментальных значений $\Omega_0(T)$ и значений, представляемых формулами (7), (8), находились по методу П. Л. Чебышева [17]. Погрешность в определении угла вращения плоскости поляризации $\Delta\alpha\pm0{,}04°$; концентрации $\Delta c=\pm5\cdot10^{-4}$ г/см³; длины поляриметрической трубки $\Delta l=\pm0{,}0002$ дм; показателя преломления и диэлектрической проницаемости $\Delta n=\pm2\cdot10^{-4}$; $\Delta\varepsilon=\pm5\cdot10^{-3}$; $\Delta\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\pm0{,}002$.

Отсюда погрешность в определении $\Omega(T)=\pm0{,}1°$, или $0{,}2-0{,}4\%$. Разброс экспериментальных точек относительно прямой (1) увеличивает погрешность в определении Ω_0 до $\pm1°$. Применение принятого нами метода обработки экспериментальных данных приводит к следующим погрешностям в определении ΔE: метилвинилкарбинол, этилвинилкарбинол, метилаллилкарбинол $\Delta\Delta E=\pm50$ кал/моль; октанол-2 $\Delta\Delta E=\pm100$ кал/моль; диэтиловый эфир β-метиладипиновой кислоты $\Delta\Delta E=\pm200$ кал/моль.

В табл. 5 приведены полученные нами значения основных параметров.

Таблица 5

Вещество и число изомеров	λ mμ	Ω_∞	Ω_1	Ω_2	A	ΔE кал/моль	ΔS на 1 изомер	ΔE теоретическ.
Метилвинилкарбинол; 2	289	—562	1596	—2122	1,38	434		
	334	—303	852	—1156	1,36	433		
	436	—118	323	—436	1,39	434		
Среднее					1,39	434	+0,64	300
То же без растворителя ([10])	436	—2,6	33	—9	1,3	850		
	589	—5,3	21	—16	2,3	900		
	671	—6,6	14	—35	0,7	800		
Среднее					1,4	850		
Этилвинилкарбинол; 6 .	334	—458	899	—1221	1,78	572	—2,06	600
Метилаллилкарбинол; 3	334	—95	244	—358	1,28	400	—0,90	500
Октанол-2; 3	334	—2,6	118	—95	1,30	400	—0,80	500
Диэтиловый эфир β-метиладипиновой кислоты; 9	334	—48	34	—68	4,08	1227	—1,34	500

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергия поворотных изомеров

Как показал ряд исследований, потенциал внутреннего вращения в молекулах может быть представлен функцией вида

$$V(\varphi)=\sum_{n,m}\frac{k_{nm}}{R_{nm}^5}, \tag{11}$$

где k_{nm}— константы взаимодействия атомов или атомных групп n и m, R_{nm}— расстояние между ними. Соответствующий расчет для исследованных нами веществ дает следующие значения ΔE.

Метилвинилкарбинол 300 кал/моль; этилвинилкарбинол (для разных изомеров) 330, 440, 770, 800 и 1130 кал/моль, среднее по формуле (6) 600 кал/моль; метилаллилкарбинол 500, 500 кал/моль; октанол-2 330 и 670, среднее 500 кал/моль; диэтиловый эфир β-метиладипиновой кислоты 100, 100, 700, 700, 200, 800, 800, 1400; среднее 500 кал/моль. Мы видим, что теория и опыт дают, в основном, согласующиеся результаты — величины ΔE для поворотов вокруг единичных связей имеют порядок 300—600 кал/моль; причем наличие соседней двойной связи не сказывается на порядке величины заметным образом. Между тем факт большей термодинамической гибкости полимерных цепей типа полиизопрена несомненен. Очевидно, что роль двойной связи сводится не к изменению ΔE, но к изменению общего вида кривой $V(\varphi)$. Двойная связь определяет наличие практически свободного вращения в широком интервале значений φ [18].

Примененный нами метод позволяет определить не вид кривой $V(\varphi)$, но лишь значения ΔE. Заметное расхождение получено лишь для последнего вещества. Причины этого расхождения могут быть связаны с различием в принятых методах усреднения при вычислении из экспериментальных значений ΔE и при теоретическом расчете. Возможно, что поворотный изомер с $\Delta E = 1400$ кал/моль обладает наибольшим значением Ω_k.

В табл. 4 приведены значения ΔE для нерастворенного метилвинилкарбинола, вычисленные нами из результатов опытов Кениона [10]. Мы видим, что в чистой жидкости ΔE сильно повышено по сравнению со значениями для растворов в неполярных растворителях. В случаях поворотной изомерии 1,2-дихлор- и 1,2-дибромэтана [19] имеет место обратная картина. Можно думать, что повышение ΔE в неразбавленном метилвинилкарбиноле определяется стабилизацией одного из поворотных изомеров водородными связями; относительная конфигурация молекул в состоянии другого изомера менее благоприятна для образования таких связей.

Приведенные в табл. 5 значения разностей энтропий поворотных изомеров ΔS показывают, что нельзя пренебрегать факторами A и, следовательно, величинами ΔS при исследовании поворотной изомерии физическими методами. Между тем в подавляющем большинстве работ разность свободных энергий поворотных изомеров ΔF отождествляется с ΔE. Такое отождествление незаконно.

Дисперсия оптической активности метилвинилкарбинола

Метилвинилкарбинол является одним из простейших оптически-деятельных соединений, содержащих двойную связь. Исследование дисперсии оптической активности метилвинилкарбинола представляет поэтому значительный интерес.

Теоретическая формула для дисперсионной зависимости оптической активности, выведенная в предположении о наличии двух полос поглощения ω_1, ω_2 (двухосцилляторная модель), имеет вид (ср. [10]):

$$\Omega = Q\omega^2 \left[\frac{\omega_1^2 - \omega^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \beta_1^2} - \frac{1}{\omega_2^2 - \omega^2} \right], \tag{12}$$

где ω — частота падающего света; β_1 — полуширина близкой полосы поглощения.

Спектр поглощения метилвинилкарбинола, промеренный нами на спектрофотометре СФ-11 в области 200—700 mμ, характеризуется отсутствием поглощения вплоть до ~300 mμ и полосой поглощения в области 250 mμ с первым (наибольшим) колебательным максимумом $\lambda_1 = 261{,}5$ mμ и полушириной $\beta_1 = 0{,}42 \cdot 10^5$ см$^{-1}$.

Подставляя эти значения и ориентировочное значение $\omega_8 = 4{,}0 \cdot 10^5$ см$^{-1}$, мы получаем из экспериментальных значений $\Omega_0(T)$ коэффициенты Q формулы (12) практически не зависящими от λ (так, например, при 15° С $Q_{289} = 61$; $Q_{334} = 60$; $Q_{436} = 62$ (среднее 61) и имеющими следующие значения: 15°,61; 20°,55; 35°,38; 50°,24; 65°,13.

Таким образом, формула (12) с указанными значениями ω_1, β_1 и ω_2 действительно хорошо описывает экспериментальные данные. Полоса поглощения $\lambda = 250$ mμ, возникающая благодаря наличию π-связи, определяет дисперсионнный ход Ω в близкой ультрафиолетовой и в видимой области спектра и, следовательно, имеет решающее значение для оптической активности метилвинилкарбинола.

Оптическая активность соединений с С=С-связью

Полученные нами результаты дают двоякую информацию. Наряду с определением характеристики внутреннего вращения A и ΔE мы определили Ω_1 и Ω_2— удельные вращаемости для исследованной группы соединений.

Теоретический расчет оптической активности, выполненный на основе второго приближения теории поляризуемости [19] (расчет показал, что последующими приближениями можно пренебречь), дает для метилвинилкарбинола $\Omega_1^D = 3{,}52°$, $\Omega_2^D = -8{,}67°$. Экстраполяция полученных нами значений Ω_1 и Ω_2 к $\lambda_D = 589$ mμ дает $\Omega_1^D = 122{,}5°$, $\Omega_2^D = -163°$. Таким образом, теория правильно передает знаки и последовательность удельных вращений поворотных изомеров метилвинилкарбинола, но дает значительно меньшие величины Ω, чем получающиеся из опыта.

В то же время теория дает правильный порядок величины значений Ω для насыщенных соединений (бутанол-2). Расхождение теории с опытом в случае метилвинилкарбинола весьма показательно. Теория поляризуемости, развитая Кирквудом и М. В. Волькенштейном, исходит из того, что взаимодействие между отдельными группами в молекуле имеет индукционный дипольный характер, является ван-дер-ваальсовским и предполагает применимость валентно-оптической схемы. Очевидно, что при наличии π-связи по соседству с асимметрическим атомом углерода нельзя считать взаимодействие между связями только индукционным. Здесь имеет место эффект сопряжения, к трактовке которого классическая теория не применима. Наличие эффекта сопряжения находит свое выражение в том, что вращаемости для веществ, содержащих π-связь по соседству с асимметрическим атомом С на порядок больше, чем вращаемости насыщенных соединений сходного строения. Именно этим определяется резкое различие в установленных нами наклонах кривых $\Omega(T)$ (рис. 5); как мы видели, значения во всех случаях имеют один и тот же порядок величины. Квантово-механическая теория оптической активности дает возможность учесть наличие π-связи, как о том свидетельствует расчет для метилциклопентанона [20].

Удаление π-связи от асимметрического атома углерода сопровождается снижением вращаемости (метилаллилкарбинол), что находится в соответствии с правилом удаления Л. А. Чугаева.

Таким образом, наличие π-электронов оказывает очень большое влияние на оптическую активность. Кроме того, наличие π-электронов определяет существование относительно длинноволновых полос поглощения в электронных спектрах. Эти проявления непосредственно связаны друг с другом. Большая оптическая активность π-электронных систем определяется круговым дихроизмом полос поглощения в близкой ультрафиолетовой области спектра, что, в частности, демонстрируется резкой дисперсией оптической активности метилвинилкарбинола.

Исследования оптической активности дают мощный метод изучения явлений взаимного влияния в молекулах.

О работе Бернштейна и Педерсена [3]

Настоящей работе предшествовала работа Бернштейна и Педерсена [3], посвященная изучению поворотной изомерии в бутаноле-2. Внимательный анализ экспериментальных данных работы [3] заставляет пересмотреть выводы ее авторов, нашедших $\Delta E = 803 \pm 60$ и $A = 1{,}43 \pm 0{,}10$.

Применяя указанный выше метод обработки результатов, мы нашли $\Delta E = 760$ и $A = 8{,}5$, причем погрешности оказываются во много раз большими, чем это представляется Бернштейну и Педерсену. Расчет вращаемости в работе [3] ограничивается первым приближением теории поляризуемости, в которой справедлив принцип оптической суперпозиции — сумма вращаемостей трех поворотных изомеров бутанола-2 оказывается равной нулю. Это было широко использовано в работе [3]. Однако, как показали расчеты, проведенные одним из нас [21], в данном случае доли, вносимые вторым приближением, имеют тот же порядок величины, что и вносимые первым, пренебречь можно только третьим приближением. Принцип оптической суперпозиции во втором приближении не имеет места. Наконец, Бернштейн и Педерсен пользуются значениями, в два раза большими действительных в связи с ошибкой в исходных формулах Кирквуда (ср. [20]). Таким образом их расчеты несостоятельны.

Мы благодарим Ж. С. Согомонянца за проведение синтезов исследованных веществ и за очистку растворителей и О. Б. Птицына за помощь в расчетах.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе предложена новая методика ультрафиолетовой поляриметрии, при помощи которой исследован температурный ход удельного вращения пяти веществ в ряде бездипольных растворителей и изучена дисперсия оптической активности метилвинилкарбинола. Определены эффективные значения разностей энергий ΔE и энтропий ΔS поворотных изомеров исследованных веществ. Установлено согласие между экспериментальными и теоретическими значениями ΔE. Установлено, что удельное вращение соединений с π-связями, расположенными по соседству с асимметрическим атомом углерода, на порядок больше, чем удельное вращение насыщенных соединений.

Классическая теория поляризуемости в применении к таким веществам правильно передает знаки и последовательность удельных вращений для поворотных изомеров, но дает слишком низкие численные значения вращений, что объясняется неучетом эффекта сопряжения в этой теории.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
30.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Lucas. Trans. Farad. Soc., **26**, 419, 1930.
2. F. Winther, Zs. Phys. Chem., **41**, 161, 1902.
3. H. Bernstein, H. Pedersen. Journ. Chem. Phys., **17**, 885, 1949.
4. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, ОХН 2, 334, 1952.
5. М. В. Волькенштейн, ДАН, **71**, N 3, 1950.
6. H. Beckmann, a. Cohen., Journ. Chem. Phys., **4**, 784, 1936. **6**, 163, 1938.
7. И. В. Обреимов, О приложении френелевой диффракции для физических и технических измерений, Изд-во АН СССР, 1945.
8. T. H. Lowry, Optical Rotatory Power, London, 1935.
9. А. Вайсбергер, Оптические методы в органической химии, т. 3, ИИЛ, 1952.
10. H. Kenyon, H. Snellgrove, Journ. Chem. Soc., **127**, 1178, 1925.
11. Г. Камай, Журн. общ. химии, серия А, **1**, 460, 1931.
12. P. A. Lewene, H. L. Haller, Journ. Biol. Chem., **76**, 415, 1928.
13. P. A. Lewen, H. L. Haller, Journ. Biol. Chem., **81**, 425, 1929.
14. P. A. Lewene, H. L. Haller, Journ. Biol. Chem., **79**, 475, 1928.
15. Органические реакции, Сборник 2, 427, ИИЛ, 1950.
16. В. В. Марковников, ЖРФ-ХО, **35**, 226, 1903.
17. П. Л. Чебышев, Полное собрание сочинений, т. III, стр. 13—23, Изд-во АН СССР, 1948.
18. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын. Журн. физ. химии, **27**, 76, 1953.
19. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, гл. 11, ГТТИ, 1951.
20. W. Kautzmann, J. Walter, H. Eyring, Chem. Rev. **26**, 339, 1940.
21. М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, Серия физич. **17**, 754, 1953.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГАЗООБРАЗНОГО МЕТИЛВИНИЛКАРБИНОЛА

Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн и Т. В. Выдревич

В предыдущей статье [1] была изложена работа по исследованию температурного хода оптической активности ряда веществ с целью определения относительных энергий и энтропий поворотных изомеров. Исследование проводилось в растворах в бездипольных растворителях. При этом для определения молекулярных констант приходилось пользоваться методами, основанными на ряде допущений. Представляет очевидный интерес изучение оптической активности молекул в условиях, исключающих межмолекулярное взаимодействие, т. е. в газовой фазе. Известно несколько работ в этом направлении, однако ни в одной из них не были проведены измерения температурного хода оптической активности, и опыты ограничивались видимой областью спектра. Мы поставили своей задачей провести измерения температурного хода оптической активности вещества в газообразном состоянии в ультрафиолетовой области спектра. В качестве объекта исследования был взят метилвинилкарбинол $H_3CC^*H(OH)\ CH{=}CH_2$.

Как указывалось в работе [1], это вещество является простейшим соединением с π-связью; оно имеет два поворотных изомера, изображенных на рис. 1.

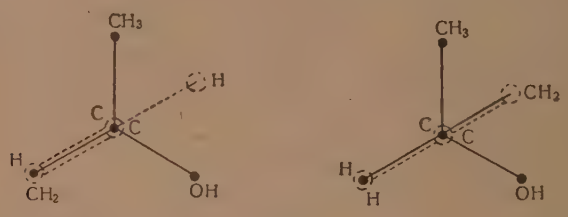


Рис. 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерений в газовой фазе мы пользовались спектрографической установкой, описанной в работе [1], с некоторыми изменениями. При вращении поляризатора пучок проходящего через него света всегда несколько смещается относительно щели спектрографа. Это смещение становится практической помехой при очень длинной поляриметрической трубке, которой приходится пользоваться при исследовании оптической активности газов. Поэтому мы сделали неподвижным поляризатор, а анализатор вращался синхронно с барабаном кассеты спектрографа. При такой установке приходится, однако, учитывать поляризующие свойства спектрографа, появляющиеся в положениях минимумов на спектрограмме. Мы тщательно градуировали положения этих минимумов. Для этого поляризатор был вмонтирован в лимб с точностью отсчетов угла поворота 0,006°, и съемка спектров проводилась при его поворотах через каждую 0,1°.

Вращение, создаваемое оптически-деятельным веществом, определялось при помощи полученного градуировочного графика.

Схема поляриметрической трубки приведена на рис. 2. Трубка длиною 2 м была сделана из стекла пирекс и снабжена отводом с краном для соединения с вакуумным насосом, шлифом с маленькой колбочкой, в которой помещалось исследуемое вещество, шлифом с вклеенной в него термопарой и стеклянным спиральным манометром с зеркальцем для отсчета при помощи трубы и шкалы. Окна из плавленного кварца и

насадки для защиты окон от запотевания были приклеены клеем ОД-1. Для термостатирования трубки при разных температурах она была предварительно оклеена слоем асбеста, а затем обвита нихромовой лентой, через которую пропускался ток, регулируемый автотрансформатором ЛАТР. Трубка дополнительно обматывалась снаружи толстым асбестовым шнуром в два слоя. На все выступающие части трубки были надеты специальные электрообогреватели, которые поддерживали температуру этих частей несколько более высокой, чем в трубке. Таким образом исключалась возможность частичной конденсации паров исследуемого вещества в манометре, шлифах, колбочке и трубочке над вакуумным краном. Температура внутри трубки определялась термопарой, а концентрация вещества вычислялась по весу испарившейся жидкости и объему трубки и контролировалась показаниями манометра.

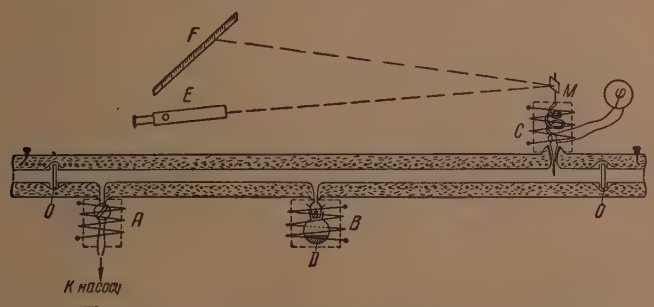


Рис. 2. *A*, *B* и *C*—электрообогреватели для выступающих частей трубки. *D* — колбочка с исследуемым веществом. *O* —окна из плавленого кварца. *M*—спиральный стеклянный манометр с зеркальным отсчетом. *F*—шкала. *E*—отсчетная труба. φ — гальванометр с термопарой

Измерения проводились в температурном интервале от 53 до 160° С при длинах волн 334 и 435,8 mμ. Необходимо отметить, что приводимые результаты носят до некоторой степени предварительный характер, так как термостатирование трубки и определение концентраций проводились недостаточно точно. Тем не менее полученные результаты правильно передают порядок величин молекулярных констант.

В табл. 1 представлены экспериментальные значения $\Omega(T)$ метилвинилкарбинола и константы ΔE, Ω_1, Ω_2, A, вычисленные из $\Omega(T)$ по формуле:

$$\Omega(T) = \frac{\Omega_1 + \Omega_2 A e^{-\Delta E/RT}}{1 + A e^{-\Delta E/RT}}.$$

Таблица 1

λ, mμ	Ω(T)				ΔE	A	Ω_1	Ω_2
334 t°C	53	79	129°	160°	650	2,0	2,00	170
Ω	37	32	18	14				
435,8 t°C	73°	96°	122°	160°	550	1,2	100	130
Ω	13	8,6	6,7	4,8				

Мы оцениваем точность этих данных в 20—30%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставим значения молекулярных констант метилвинилкарбинола, определенных в газе, в растворах в неполярных растворителях [1] и в чистой жидкости [2].

Таблица 2

Параметры	Газ	Растворы	Жидкость [2]
Ω_1^{436}	100	323	33
Ω_2^{436}	—130	—436	—29
ΔE	600±200	450±50	850±100
A	1,6±0,4	1,38	1,4±0,7

Расхождение в значениях Ω_1, Ω_2 между газом и растворами неудивительно. В газе мы имеем дело с истинными молекулярными константами, а в растворах — с эффективными величинами, относящимися к молекулам спирта, окруженным молекулами растворителя. Учитывая влияние растворителя при помощи соотношения

$$\Omega = \Omega_0 + B\,\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2},$$

мы определяем не «газовые», а эффективные значения Ω_1, Ω_2. Резкое понижение Ω_1 и Ω_2 при переходе к жидкости определяется межмолекулярным взаимодействием (водородные связи). Температурный ход Ω в газе и в растворах практически одинаков, что находит свое выражение в практическом совпадении величин A и ΔE, полученных в обоих случаях.

Таким образом, исследование метилвинилкарбинола в газовой фазе подтверждает выводы, сделанные в предыдущей работе.

ВЫВОДЫ

Разработана методика измерения температурного хода оптической активности в газовой фазе в ультрафиолетовой области спектра. Проведено исследование метилвинилкарбинола, определены молекулярные константы поворотных изомеров этого соединения.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
30.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Баженов и М. В. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 28, 1299, 1954.
2. Kenyon a. H. Snellgrove, Journ. Chem. Soc., 127, 1178, 1925.

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПОВОРОТНУЮ ИЗОМЕРИЮ

М. В. Волькенштейн и В. И. Бревдо

Как известно, константы равновесия смеси поворотных изомеров претерпевают существенные изменения при изменении агрегатного состояния вещества. Так, в случае дигалогеноэтанов равновесие в жидкости смещено по сравнению с равновесием в газе в сторону увеличенного содержания менее устойчивого свернутого изомера.

В табл. 1 приведены значения разностей энергий ΔE поворотных изомеров 1,2-$C_2H_4Cl_2$ и 1,2-$C_2H_4Br_2$, полученные различными методами.

Таблица 1

Вещество	$\Delta E_г$ кал/моль	Метод и литерат. ссылка	$\Delta E_ж$ кал/моль	Метод и литерат. ссылка
1,2-$C_2H_4Cl_2$	1210	Диэлектрические свойства [1]	0	Инфракрасные спектры [3]
	1030	Инфракрасные спектры [2]	0	Спектры комб. расс. [4]
	1140±20	Инфракрасные спектры [8]	0±50	Инфракрасные спектры [8]
1,2-$C_2H_4Br_2$	1400	Диэлектрические свойства [1]	650	Инфракрасные спектры [3]
	1450	Инфракрасные спектры [2]	740	Спектры комб. расс. [8]
	1500	Диэлектрические свойства [5]	760	Спектры ромб. расс. [3]
	1770	Инфракрасные спектры [6,7]	770±60	Спектры комб. расс.
	1700±40	Инфракрасные спектры [8]	730±50	Инфракрасные спектры [8]
1,4-C_2H_4ClBr	1460±30	Инфракрасные спектры [8]	420±50 410±50	Инфракрасные спектры [8]

Причиной понижения ΔE при переходе от газа к жидкости является межмолекулярное взаимодействие. В настоящей работе предпринята попытка теоретического расчета этого понижения.

Рассмотрим молекулу в жидкости и окружающий ее координационный объем. Будем считать, что за пределами этого объема корреляция ориентаций молекул не имеет места. Потенциальная энергия ориентационного дипольного взаимодействия пары одинаковых молекул может быть представлена выражением:

$$U^{(2)} = -\frac{\mu^2}{R^3}(2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1(\sin\theta_2\cos\varphi), \qquad (1)$$

где μ — дипольный момент; R — расстояние между диполями; $\theta_1, \theta_2, \varphi$ — углы, определяющие их взаимную ориентацию.

Угол γ между направлениями диполей может быть представлен выражением

$$\cos\gamma = \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi. \tag{2}$$

Следовательно:

$$U^{(2)} = \frac{\mu^2}{R^3}(\cos\gamma - 3\cos\theta_1 \cos\theta_2). \tag{3}$$

Усредним выражение (3) с функцией распределения молекулярных пар $F_{(2)}$

$$\overline{U^{(2)}}^F = \mu^2 \iint\limits_{v_0\ \Lambda} \frac{\cos\gamma - 3\cos\theta_1\cos\theta_2}{R^3} F_{(2)}\, dv d\Omega. \tag{4}$$

Интегрирование (4) производится по всем относительным ориентациям и положениям центров тяжести пары молекул внутри координационного объема v_0.

Предположим, что в объеме v_0 данной молекулы содержится z ее ближайших соседей, причем имеет место ближний порядок. Следовательно, можно рассматривать v_0 как кристаллическую ячейку и считать положения центров тяжести всех молекул фиксированными и стоящими друг от друга на $R = 2r_0$, где $r = \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{1/3}$, v — удельный объем. Тогда

$$\overline{U^{(2)}}^F = \frac{\mu^2}{8r_0^3} \int (\cos\gamma - 3\cos\theta_1\cos\theta_2)\, e^{-U(\Omega)/kT} d\Omega \tag{5}$$

или

$$\overline{U^{(2)}}^F = \frac{\mu^2}{8r_0^3}\left\{\overline{\cos\gamma} - 3\int \cos\theta_1 \cos\theta_2\, e^{-U(\Omega)/kT}\, d\Omega\right\}, \tag{6}$$

где

$$\overline{\cos\gamma} = \int \cos\gamma e^{-U(\Omega)/kT} d\Omega \tag{7}$$

— величина, фигурирующая в теории полярной жидкости Кирквуда [9, 10], приводящей к уравнению для диэлектрической проницаемости

$$\frac{(2\varepsilon+1)(\varepsilon-1)}{3\varepsilon} = 4\pi N\left[\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\left(1 + z\overline{\cos\gamma}\right)\right]; \tag{8}$$

$\overline{\cos\gamma}$ может быть определено из электрических свойств жидкости. Оценим второе слагаемое (6). Энергия $U(\Omega)$ определяется взаимодействиями разного рода. Если в соответствии с реальными условиями предположить, что корреляция ориентаций определяется, в основном, дипольными силами, то без учета влияния соседей можем принять для $U(\Omega)$ выражение (1). Не будучи скомпенсировано влиянием окружения, это выражение будет представлять собой максимальное взаимодействие. Поэтому проводимая оценка является по существу отысканием верхней границы интересующего нас среднего значения.

Полагая

$$e^{-U(\Omega)/kT} = e^{a\{2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\varphi\}} = e^{a\chi},$$

где $a = \mu^2 / 8r_0^3 kT$, приходим к необходимости оценить следующее выражение:

$$\beta = \frac{\int\limits_0^\pi\int\limits_0^\pi\int\limits_0^{2\pi} \cos\theta_1\cos\theta_2\, e^{a\chi} \sin\theta_1 \sin\theta_2\, d\theta_1 d\theta_2 d\varphi}{\int\limits_0^\pi\int\limits_0^\pi\int\limits_0^{2\pi} e^{a\chi} \sin\theta_1\sin\theta_2\, d\theta_1 d\theta_2 d\varphi}. \tag{9}$$

Интегрирование в явном виде каждого из членов (9) приводит к разложению по бесселевым функциям полуцелого значка; аналитическое суммирование не приводит к каким-либо известным функциям. Для наших целей достаточна численная оценка. Разложение в ряд показательных функций в (9) приводит к следующим значениям β:

$$a = 2; \quad \beta = 0{,}37;$$
$$a = 1; \quad \beta = 0{,}2;$$
$$a = 0{,}5; \quad \beta = 0{,}098;$$
$$a = 0{,}2; \quad \beta = 0{,}04;$$
$$a = 0{,}1; \quad \beta = 0{,}02;$$

β быстро убывает с уменьшением a. Ряды хорошо сходятся. Расчет a для 1,2-$C_2H_4Cl_2$ и 1,2-$C_2H_4Br_2$ показывает, что a имеет порядок величины 0,1—0,4. Можно, следовательно, пренебречь вторым членом в (5).

Получаем

$$\overline{U^{(2)}} \approx \frac{\mu^2}{8r_0^3}\,\overline{\cos\gamma}\,. \tag{10}$$

Полная энергия взаимодействия рассматриваемой молекулы с соседями в координационном объеме выразится как

$$U = z\,\overline{U^{(2)}} = \frac{\mu^2}{8r_0^3}\,z\,\overline{\cos\gamma}\,. \tag{11}$$

Фактор $\mu^2 z\,\overline{\cos\gamma}$ может быть определен из уравнения Кирквуда (8):

$$\mu^2 z\,\overline{\cos\gamma} = 3kT\left\{\frac{(2\varepsilon+1)(\varepsilon-1)}{3\varepsilon}\,\frac{1}{4\pi N} - \alpha\right\} - [\mu(\varphi)]^2. \tag{12}$$

Здесь первый член правой части характеризует усредненное действие окружения молекулы; член $[\mu(\varphi)]^2$ — квадрат дипольного момента самой молекулы, являющейся функцией угла внутреннего вращения φ. Подставляя (12) в (11), получаем выражение энергии ориентационного взаимодействия в зависимости от φ.

Обозначим

$$C = 3kT\left\{\frac{(2\varepsilon+1)(\varepsilon-1)}{3\varepsilon}\,\frac{1}{4\pi N} - \alpha\right\}.$$

Имеем

$$U(\varphi) \approx \frac{1}{8r_0^3}\left(C - \mu^2(\varphi)\right). \tag{13}$$

Мы рассмотрели ориентационное взаимодействие. Для учета индукционного взаимодействия нужно усреднить при помощи $F_{(2)}$ потенциал

$$U^{(2)}_{\text{инд}} = -\frac{\alpha_2\mu_1^2}{2R^6}\left(1 + 3\cos^2\theta_1\right) - \frac{\alpha_1\mu_2^2}{2R^6}\left(1 + 3\cos^2\theta_2\right). \tag{14}$$

Мы ограничились приближенной оценкой максимального значения $U^{(2)}_{\text{инд}}$, исходя из предположения, что рассматриваемая молекула взаимодействует с любой другой независимо от остальных. Расчет дает максимальное значение

$$U_{\text{инд}} = -\frac{4\pi N}{3r_0^3}\left(\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2\right). \tag{15}$$

Аналогичный расчет для дисперсионного взаимодействия приводит к выражению

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{2\pi N}{9r_0^3} f(\alpha), \tag{16}$$

где

$$f(\alpha) = \frac{I_{\parallel} I'_{\parallel}}{I_{\parallel} + I'_{\parallel}} \alpha_{\parallel} \alpha'_{\parallel} +$$

$$+ 2\left(\frac{I_{\parallel} I'_{\perp}}{I_{\parallel} + I'_{\perp}} \alpha_{\parallel} \alpha'_{\perp} + \frac{I_{\perp} I'_{\parallel}}{I_{\perp} + I'_{\parallel}} \alpha_{\perp} \alpha'_{\parallel} + 4\frac{I_{\perp} I'_{\perp}}{I_{\perp} + I'_{\perp}} \alpha_{\perp} \alpha'_{\perp}\right). \tag{17}$$

Здесь молекулы представлены аксиально-симметричными эллипсоидами поляризуемости. $\alpha_{\parallel}$, $\alpha_{\perp}$ — продольная и поперечная поляризуемость, $I_{\parallel}$, $I_{\perp}$ — соответствующие значения потенциалов ионизации.

Располагая значениями U, мы имеем возможность вычислить изменения ΔE разностей энергий поворотных изомеров, вызываемые межмолекулярным взаимодействием.

Оценим роль ориентационного взаимодействия в случае дигалогеноэтана. Пренебрегая дипольными моментами связей C—H, имеем

$$\mu^2(\varphi) = 2\mu_0^2 \sin^2\beta\,(1 - \cos\varphi), \tag{18}$$

где μ_0 — дипольный момент связи C = Hal; β — валентный угол C—C—Hal.

1,2-Дихлорэтан характеризуется следующими константами: $\mu_0 = 2{,}03$; $\beta = 109°28'$; $\varepsilon = 9{,}87$; $\rho_{0°} = 1{,}28$; $M = 98{,}96$; $\alpha = 8{,}46 \cdot 10^{-24}$ см³.

1,2-Дибромэтан: $\mu_0 = 2{,}02$; $\beta = 109°28'$; $\varepsilon = 4{,}8$; $\rho_{0°} = 2{,}18$; $M = 187{,}88$; $\alpha = 10{,}4 \cdot 10^{-24}$ см³.

Данные расчетов сведены в табл. 2.

Таблица 2

°C	1,2-Дихлорэтан $U(\varphi) - C/8r_0^3$ кал/моль	1,2-Дибромэтан $U(\varphi) - C/8r_0^3$ кал/моль
0	0	0
60	—370	—310
120	—1100	—930
180	—1480	—1240
240	—1100	—930
300	—370	—310

Разность энергий ориентационного взаимодействия в свернутой и трансформе равна

$$\Delta E'_{\text{ор}} = (U(120°) - C/8r_0^3) - (U(0°) - C/8r_0^3);$$

$$\Delta E'_{\text{ор}} = -1100 \text{ кал/моль (1,2-дихлорэтан)};$$

$$\Delta E'_{\text{ор}} = -930 \text{ кал/моль (1,2-дибромэтан)}.$$

Для оценки роли индукционного взаимодействия рассмотрим попарные взаимодействия молекул, находящихся в свернутой (g) и транс-форме.

Так как $\mu_t = 0$, $\mu_g \neq 0$, имеем из (15)

$$U^{tt}_{(\text{инд})} = 0,\ U^{tg}_{(\text{инд})} = -\frac{4\pi\alpha\mu_g^2}{3r_0^3} N_g,$$

$$U^{gt}_{(\text{инд})} = -\frac{4\pi\alpha\mu_g^2}{3r_0^3} N_t,\ U^{gg}_{(\text{инд})} = -\frac{8\pi\alpha\mu_g^2}{3r_0^3} N_g.$$

Разность энергий индукционного взаимодействия равна:

$$\Delta E'_{\text{инд}} = U^{gg} + U^{gt} - U^{tt} - U^{tg} = -\frac{4\pi}{3r_0^3}\alpha\mu_g^3 (N_t + N_g) =$$

$$= -\frac{4\pi N}{3r_0^3}\alpha\mu_g^2 .$$

Для 1,2-дихлорэтана эта величина составляет — 300 кал/моль. Наша оценка $\Delta E'_{\text{инд}}$ сильно завышена. Очевидно, что можно пренебречь $\Delta E'_{\text{инд}}$ по сравнению с $\Delta E'_{\text{ор}}$.

При расчете $\Delta E'_{\text{дисп}}$ мы учитываем различие в анизотропных поляризуемостях поворотных изомеров (ср. [11]). Величина $\Delta E'_{\text{дисп}}$ оказывается пренебрежимо малой по сравнению с $\Delta E_{\text{ор}}$.

Таким образом, в случае полярных молекул типа дигалогеноэтанов изменение относительных энергий поворотных изомеров определяется, в основном, ориентационным взаимодействием. Если в газовой фазе разность энергий поворотных изомеров составляет ΔE_0, то в жидкости эта разность равна

$$\Delta E_{\text{ж}} = \Delta E_0 + \Delta E'_{\text{ор}} \tag{19}$$

Получаем для 1,2-дихлорэтана:

$$\Delta E_{\text{ж}} = 1140 - 1100 = 40 \text{ кал/моль}$$

и для 1,2-дибромэтана:

$$\Delta E_{\text{ж}} = 1700 - 930 = 770 \text{ кал/моль}.$$

Совпадение с опытными значениями очень хорошее.

Проведенные расчеты носят, конечно, оценочный характер. В дальнейшем небходимо учесть, во-первых, резонансное взаимодействие одинаковых молекул; во-вторых, взаимодействия высших порядков — квадрупольное и т. д. Тем не менее, настоящие расчеты показывают, что межмолекулярное взаимодействие может сильно повлиять на относительную устойчивость поворотных изомеров.

ВЫВОДЫ

Сделана количественная оценка различия в энергиях межмолекулярного взаимодействия свернутых и транс-изомеров 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана. Показано, что ориентационное взаимодействие выравнивает энергии поворотных изомеров в жидкости.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
30. XI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

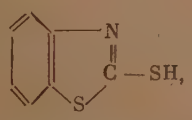
1. S. Mizushima, Y. Morino, J. Watanabe, T. Simanouchi, S. Ymaguchi, Journ. Chem. Phys., 17, 591, 1949.
2. T. Simanouchi, M. Tsuruta, S. Mizushima, Sci. Pap. Inst. Chem. Res. (Tokyo), 25, 51, 1946.

3. Y. Morino, S. Mizushima, K. Kuratani, M. Katayama, Journ. Chem. Phys., 18, 591, 1950.
4. Ю. А. Пентин, Я. С. Бобович, Д. В. Гуревич, В. М. Татевский, ДАН, 89, 435, 1953.
5. W. Gwinn, K. Pitzer, Journ. Chem. Phys., 16, 303, 1948.
6. H. Bernstein, Journ. Chem. Phys., 17, 258, 1949.
7. H. Bernstein, Journ. Chem. Phys., 18, 6, 1950.
8. T. Kuratani, T. Miyazawa, S. Mizushima, Journ. Chem. Phys., 21, 1411, 1953.
9. J. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., 7, 911, 1939.
10. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1946.
11. М. В. Волькенштейн, Вестник ЛГУ, № 2, 1947; Молекулярная оптика, 1951, стр. 487.

СТРОЕНИЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

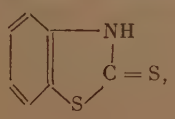
В. Н. Васильева и Е. Н. Гурьянова

2-Меркаптобензтиазол (каптакс) и его производные имеют большое значение в химической практике, однако вопрос о строении этих соединений до сих пор остается невыясненным. Каково строение 2-меркаптобензтиазола, имеет ли он структуру



(1)

т. е., соответственно названию этого вещества, структуру с атомом водорода, присоединенным к атому серы (меркапто-группа), или структуру



(2)

когда атом серы связан с атомом углерода двойной связью, а атом водорода находится у азота?

Мы попытались решить этот вопрос при помощи измерения дипольных моментов и метода инфракрасной спектроскопии. Полярные свойства соединений, имеющих структуру (1) или (2), должны отличаться довольно значительно, поэтому измерение дипольных моментов может дать ценные сведения о строении этих соединений. Существенных результатов можно было ожидать от исследования спектров поглощения в инфракрасной области. Колебания связей S—H и N—H проявляются в спектрах поглощения в инфракрасной области в виде характерных интенсивных полос (с частотой 2530—2570 см$^{-1}$ для колебания S—H и 3100—3400 см$^{-1}$ для N—H-связи), поэтому наличие той или иной полосы поглощения в спектрах может свидетельствовать о структуре (1) или (2) 2-меркаптобензтиазола. Спектры поглощения соединений, имеющих структуру (1) или (2), также должны иметь различия в области колебаний связей C=S и C=N для 2-меркаптобензтиазола и в области колебаний C=O и C=N для 2-гидроксибензтиазола.

Дипольные моменты исследуемых соединений измерялись в бензоле при 25°. Дипольные моменты 2-меркаптобензтиазола и 2-гидроксибензтиазола измерялись, кроме того, и при 40°. Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2.

Обозначения в таблицах следующие: c — концентрация растворенного вещества в мол.%; ε — диэлектрическая постоянная раствора; d — плотность раствора; p_∞ — молярная поляризация вещества при бесконечном разведении (экстраполяция молярной поляризации к бесконечному разведению проводилась по методу Хедестранда); p_E — электронная поляризация, принятая равной молярной рефракции для линии D натрия; μ — дипольный момент, вычисленный по формуле

$$\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(p_\infty - p_E)\, T}.$$

Таблица 1

c	ε	d	c	ε	d
2-Хлорбензтиазол			2-Меркаптобензтиазол 1-е измерение при 25°		
0	2,2714	0,87265	0	2,2714	0,87281
0,105	2,2802	0,87336	0,034	2,2820	0,87311
0,181	2,2856	0,87382	0,078	2,2936	0,87334
0,259	2,2918	0,87447	0,121	2,3045	0,87370
0,354	2,2990	0,87513	0,165	2,3137	0,87395
0,436	2,3062	0,87572			
2-Гидроксибензтиазол			2-е измерение при 25°		
0	2,2714	0,87265	0	2,2714	0,87278
0,031	2,2773	0,87295	0,048	2,2864	0,87311
0,083	2,2845	0,87318	0,085	2,2957	0,87341
0,111	2,2882	0,87338	0,122	2,3043	0,87368
0,152	2,2929	0,87358	0,155	2,3117	0,87408
0,194	2,2980	0,87388	0,186	2,3188	0,87418
Измерение при 40°			Измерение при 40°		
0	2,2386	0,85718	0	2,2386	0,85707
0,031	2,2436	0,85742	0,057	2,2511	0,85742
0,077	2,2501	0,85776	0,102	2,2601	0,85764
0,118	2,2556	0,85800	0,154	2,2698	0,85811
0,158	2,2607	0,85835	0,216	2,2806	0,85838
0,184	2,2642	0,85858	0,259	2,2875	0,85866
2,2′-Дибензтиазолдисульфид			2,2′-Дибензтиазолмоносульфид		
0	2,2714	0,87270	0	2,2714	0,87277
0,011	2,2738	0,87277	0,026	2,2749	0,87306
0,021	2,2752	0,87295	0,051	2,2786	0,87334
0,031	2,2776	0,87303	0,089	2,2836	0,87392
0,040	2,2787	0,87312	0,124	2,2888	0,87441
0,049	2,2800	0,87332	0,142	2,2914	0,87459

Применяемые в работе вещества готовились и следующим образом.

2-Хлорбензтиазол синтезировался по методу Н. С. Дроздова и В. И. Ставровской [1], очищался перегонкой, отбиралась фракция с т. кип. 245—248°, которая еще раз перегонялась.

2-Гидроксибензтиазол получался из 2-меркаптобензтиазола путем окисления последнего перекисью водорода в щелочной среде. Очищался переосаждением и многократной перекристаллизацией из воды; т. пл. 137°.

2-Меркаптобензтиазол — технический продукт — несколько раз переосаждался кислотой из щелочного раствора и затем перекристаллизовывался из воды, спирта и бензола. Продукт в виде блестящих желтоватых игл имел т. пл. 179°.

2,2-Дибензтиазолмоносульфид получался [1] из 2-хлорбензтиазола и сульфида натрия. Очищался многократной перекристаллизацией из спирта и бензола. Продукт в виде белых блестящих игл имел т. пл. 106°.

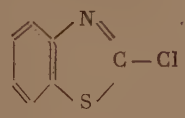
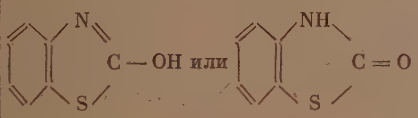
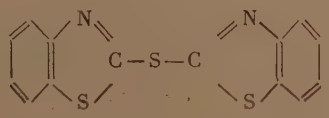
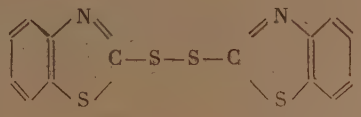
2,2-Дибензтиазолдисульфид — технический продукт — обработан щелочным раствором, водой, перекристаллизован из метилового спирта и многократно перекристаллизован из бензола до постоянной т. пл. 178°.

6-Нитро-2-меркаптобензтиазол синтезировался [1] нитрованием 2-меркаптобензтиазола, очищался перекристаллизацией из смеси спирта с водой (25%), бензола и пиридина. Температура плавления продукта, перекристаллизованного из пиридина, 254,5°.

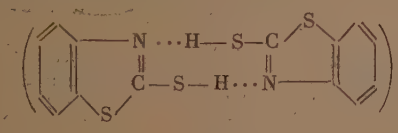
6-Амино-2-меркаптобензтиазол получался [1] восстановлением нитропроизводного. Продукт очищался многократной перекристаллизацией из воды, т. пл. 260—262°.

Данные для 2-меркаптобензтиазола и 2-гидроксибензтиазола мы считаем приближенными, поэтому взяли их в скобки (табл. 2). Дело в том, что для этих соединений наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости между диэлектрической постоянной раствора и концентрацией,

Таблица 2

Вещество	Структурная формула	p_∞	p_E	$\mu \cdot 10^{18}$
2-Хлорбензтиазол		151,9	44,4	2,28
2-Гидроксибензтиазол		(270,6)	41,0	(3,33)
То же (40°)		(271,0)	(41,0)	(3,33)
2-Меркаптобензтиазол (25°)		(498,1)	47,0	(4,67)
То же (40°)		(367,6)	47.0	(4,02)
2,2′-Дибензтиазолмоносульфид		278,2	83,8	3,07
2,2′-Дибензтиазолдисульфид		346,6	90,8	3,52

поэтому при определении величины дипольного момента мы проводили экстраполяцию по касательной к этой кривой (рис. 1). Одной из возможных причин отклонения от прямой зависимости диэлектрической постоянной от концентрации может являться ассоциация растворенных молекул. Ассоциация в подобных соединениях может происходить за счет образования межмолекулярной водородной связи



Кроме того, не исключена возможность, что 2-меркаптобензтиазол и 2-гидроксибензтиазол в растворах могут претерпевать таутомерное превращение $1 \rightleftarrows 2$ и установление равновесия таутомерных форм происходит не моментально, а протекает с какой-то скоростью и зависит от концентрации раствора. Это могло бы вызвать изменение диэлектрической постоянной с концентрацией. Однако повторное измерение величины диэлектрической постоянной растворов через различные промежутки времени (в пределах 40—60 мин.) не показали изменений. Поэтому можно полагать, что мы имели дело с равновесными системами, а отклонение от прямой было вызвано ассоциацией. Криоскопическое исследование растворов 2-меркап-

тобензтиазола и 2-гидроксибензтиазола в бензоле показало, что при малых концентрациях эти вещества имеют нормальный молекулярный вес, поэтому полученные нами данные характеризуют полярные свойства молекулы, а не относятся к ассоциату.

Дипольный момент 2-меркаптобензтиазола в бензоле при 25° измерялся ранее [2], величина его была найдена равной 4,0 D. Это заниженное значение дипольного момента получилось, очевидно, вследствие того, что работа проводилась с более концентрированными растворами, когда имела место ассоциация. Авторы не заметили отклонения от прямолинейной зависимости диэлектрической постоянной от концентрации. По нашим данным, дипольный момент 2-меркаптобензтиазола в бензоле при 25° равен 4,67 D. Если 2-меркаптобензтиазол в растворе способен к таутомерному превращению (1) $\rightleftarrows$ (2), то можно было ожидать, что соотношение таутомерных (1) и (2) форм будет зависеть от температуры и, следовательно, величина дипольного момента этого соединения будет зависеть от температуры. Мы измерили дипольный момент 2-меркаптобензтиазола в бензоле при 40° и нашли его величину равной 4,02 D. Так же как и в случае измерения при 25°, в опыте при 40° наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости диэлектрической постоянной от концентрации (рис. 1), но, как и следовало ожидать, в случае, если это отклонение вызвано ассоциацией, величина этого отклонения при 40° (при одной и той же концентрации) меньше отклонения при 25°.

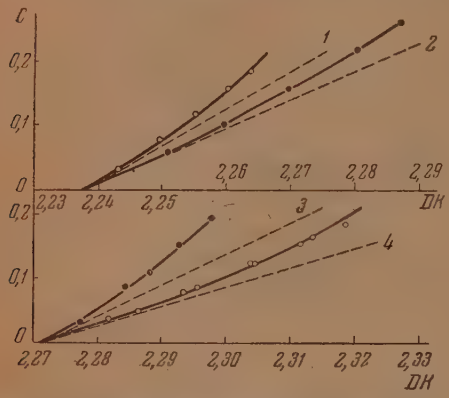
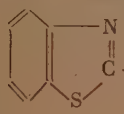
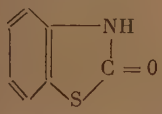


Рис. 1. *1* — 2-гидроксибензтиазол (40°); *2* — 2-меркаптобензтиазол (40°); *3* — 2-гидроксибензтиазол (25°); *4* — 2-меркаптобензтиазол (25°)

Изменение дипольного момента 2-меркаптобензтиазола с температурой (4,67 D при 25° и 4,02 D при 40°) свидетельствует об изменении соотношения таутомерных форм (1) и (2) в бензольном растворе. Тот факт, что с повышением температуры дипольный момент уменьшается, свидетельствует о смещении равновесия в сторону появления формы с меньшим дипольным моментом. Следует отметить, что если бы измеренный нами дипольный момент 2-меркаптобензтиазола (4,67 D) относился в какой-то степени к ассоциату, то изменение степени ассоциации с повышением температуры должно было бы, наоборот, повысить величину дипольного момента.

Интересно было сопоставить экспериментальные величины дипольных моментов с дипольными моментами, вычисленными по векторной сумме. Если принять дипольный момент группы $S\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}$ в тиазольном кольце равным 1,87 D (как в тетрагидротиофене); $N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}$ равным 2,2 D (как в пиридине); C — S меркаптогруппы 1,36 D; S — H 0,67 D; ∠C — S — — C=91°; ∠S — C— N = 106°; ∠C — N — C= 106°; C—S—H= 103° и предположить, что меркаптогруппа лежит в плоскости кольца, то суммарный момент, вычисленный по аддитивной схеме для структуры (1) 2-меркаптобензтиазола, оказывается равным 2,5 D, расположен в плоскости кольца и составляет угол ~10° по отношению к связи C—S-меркаптогруппы. Расчет дипольного момента структуры (2) 2-меркаптобензтиазо-

ла с учетом вышеприведенных величин и с учетом, что дипольный момент C=S связи равен 3,3 D, суммарный момент пирамиды $H-N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}$ равен 1,34 D и направлен под углом 75° к плоскости тиазольного кольца, дает величину, равную 4,2 D. При проведении этих расчетов не учитывалось изменение дипольного момента, вызванное наличием в молекуле бензольного кольца. Это должно несколько повысить величину дипольного момента (например, измеренный дипольный момент бензтиазола равен 1,45 D (1), а векторная сумма 1,24 D). Подобные расчеты, проведенные для других исследованных соединений, дали следующие результаты: структура (1) 2-гидроксибензтиазола  2,4 D; структура (2) 2-гидроксибензтиазола  3,8 D; 2,2′-дибензтиазолмоносульфид 3,1 D.

Из сопоставления величины дипольного момента 2-меркаптобензтиазола, найденной экспериментально (4,67 D при 25° и 4,02 D при 40°), и величины, вычисленной по аддитивной схеме [2,5 D для структуры (1) и 4,2D для структуры (2)], можно сделать вывод, что в бензольном растворе 2-меркаптобензтиазол находится в основном в виде формы (2), при повышении температуры раствора равновесие смещается в сторону образования формы (1). 2-Гидроксибензтиазол, очевидно, легче подвергается таутомерному превращению, в бензольном растворе при 25° имеются обе формы [дипольный момент структуры (1) 2,4 D, структуры (2) — 3,8 D, экспериментальная величина 3,3 D]; повышение температуры на 15° не изменяет суммарного дипольного момента (3,3 D при 40°). Дипольный момент 2,2′-дибензтиазолмоносульфида (3,07 D) очень близок к величине, вычисленной по сумме дипольных моментов отдельных связей и групп (3,1 D).

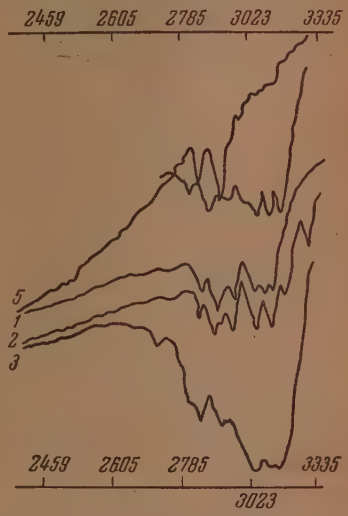


Рис. 2. *1* — 2-меркаптобензтиазол, *2* — 6-амино-2-меркаптобензтиазол; *3* — 6-нитро-2-меркаптобензтиазол; *4* — 2-гидроксибензтиазол; *5* — масло

Представляло интерес выяснить, каково же строение 2-меркаптобензтиазола (и аналогичных ему соединений) в основном его состоянии — твердом кристаллическом — и при каких условиях происходит таутомерное превращение. Для выяснения этого вопроса мы исследовали инфракрасные спектры соединений в твердом состоянии и в растворах в некоторых растворителях. Спектры соединений в твердом состоянии снимались в виде взвеси тонкого порошка в масле. Спектры в области высоких частот 2000—3500 см$^{-1}$ снимались на спектрофотометре ИСП-1 с призмой из фтористого лития, в области частот 1000—2000 см$^{-1}$ с призмой из хлористого натрия.

На рис. 2 приведены инфракрасные спектры твердых 2-меркаптобензтиазола, 6-нитро-2-меркаптобензтиазола, 6-амино-2-меркаптобензтиазола и 2-гидроксибензтиазола. Для сравнения приводится кри-

вая поглощения масла. 2-Меркаптобензтиазол, 6-нитро-2меркаптобензтиазол и 6-амино-2-меркаптобензтиазол не имеют полос поглощения в области колебаний S — H-связи (2500 — 2600 см$^{-1}$) и имеют интенсивные полосы в области колебаний N — H-связи (3100—3200 см$^{-1}$). 2-Гидроксибензтиазол в твердом состоянии имеет полосу поглощения в области колебаний N—H-связи и не имеет полосы в области колебаний O — H-связи. Следовательно, 2-меркаптобензтиазол в твердом состоянии имеет структуру 2, т. е. не имеет меркаптогруппы, атом водорода присоединен к атому азота, сера соединена с атомом углерода двойной связью. Так же построены 6-нитро-2-меркаптобензтиазол и 6-амино-2-меркаптобензтиазол.

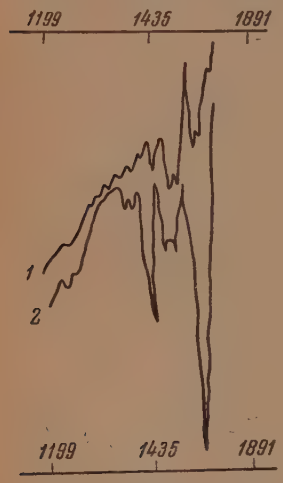
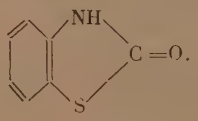


Рис. 3. *1* — масло; *2* — 2-гидроксибензтиазол

Рис. 4. *1* — воздух; *2* — 2-меркаптобензтиазол, расплав; *3* — пиридин; *4* — 2-меркантобензтиазол в пиридине

2-Гидроксибензтиазол в твердом состоянии имеет структуру

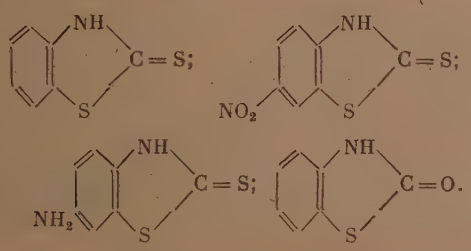


Такое строение 2-гидроксибензтиазола в твердом состоянии подтверждается также наличием в инфракрасном спектре этого соединения интенсивной полосы с частотой 1672 см$^{-1}$, характерной для C=O-связи (рис. 3).

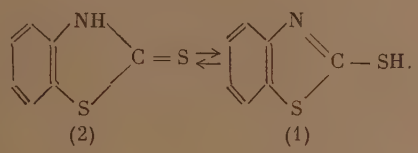
На рис. 4 представлены спектры поглощения 2-меркаптобензтиазола в расплаве и в растворе в пиридине. Для сопоставления приведен спектр поглощения пиридина. При плавлении 2-меркаптобензтиазола появляется полоса в области колебания S — H-связи (2500 см$^{-1}$), но также сохраняется интенсивная полоса NH. Размытость полосы N—H в расплаве объясняется, вероятно, ассоциацией. Спектр 2-меркаптобензтиазола в пиридине имеет полосу поглощения с максимумом 2516 см$^{-1}$. Следует отметить, что спектр 2-меркаптобензтиазола (в области от 2500 до 3500 см$^{-1}$) в пиридине существенно отличается от спектра в твердом состоянии и других рас-

творителях. Пиридин как-то взаимодействует с 2-меркаптобензтиазолом и некоторыми его производными, что сказывается в резком изменении растворимости по сравнению с другими растворителями, в изменении цвета растворов и др.

Из сопоставления вышеприведенных данных можно сделать следующее заключение о строении 2-меркаптобензтиазола и других исследованных нами соединений. 2-Меркаптобензтиазол, 6-нитро-2-меркаптобензтиазол, 6-амино-2-меркаптобензтиазол и 2-гидроксибензтиазол в твердом состоянии имеют, соответственно, следующее строение молекул:



При плавлении и растворении 2-меркаптобензтиазол и 2-гидроксибензтиазол претерпевают таутомерное превращение типа:



Соотношение таутомерных форм зависит от природы растворителя, от температуры. Так, 2-меркаптобензтиазол в бензоле при 25° в основном находится в форме (2), повышение температуры раствора способствует смещению равновесия в сторону образования формы (1), в растворе в пиридине, наряду с формой (2), в значительном количестве имеется форма (I). Исследование влияния различных групп (NO_2, NH_2, Cl и др.), введенных в различные положения бензольного кольца, на строение и таутомерные превращения 2-меркаптобензтиазола представляется чрезвычайно интересным.

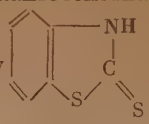
Мы пытались выяснить этот вопрос, для этого были синтезированы 6-нитро-, 6-амино- и 6-хлор-2-меркаптобензтиазолы. Однако из-за плохой растворимости этих соединений в обычных растворителях и в первую очередь в бензоле нам не удалось измерить их дипольные моменты и снять инфракрасные спектры в растворах.

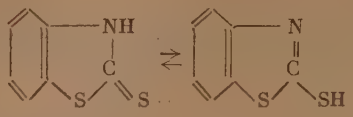
Выражаем благодарность Д. Н. Шигорину за помощь в съемке инфракрасных спектров.

ВЫВОДЫ

Измерены дипольные моменты 2-хлорбензтиазола, 2-гидроксибензтиазола 2-меркаптобензтиазола, 2,2′-дибензтиазолилмоносульфида и 2,2′-дибензтиазолилдисульфида.

Сняты инфракрасные спектры в области 2 000—3500 $см^{-1}$ 2-меркаптобензтиазола, 6-нитро-2-меркаптобензтиазола, 6-амино-2-меркаптобензтиазола и 2-гидроксибензтиазола в твердом состоянии и в растворах. Показано,

что 2-меркаптобензтиазол и его производные в твердом состоянии имеют структуру  ; в растворе имеет место таутомерное превращение



Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
20.XII.1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Дроздов, В. И. Ставровская. Журн. общ. химии, 7, 2813, 1937.
2. P. F. Oesper, S. L. Lewis, C. P. Snoyth. Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 1130, 1942.

К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ И МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНКИ НА ЖЕЛЕЗЕ, ПОЛУЧЕННОЙ ЩЕЛОЧНЫМ ВОРОНЕНИЕМ

И. В. Кротов

В настоящее время наибольшее распространение получил метод оксидирования (воронения) железа и стали в горячих концентрированных растворах щелочей, содержащих добавки окислителя — чаще всего нитрата натрия. А. Г. Самарцев [1] исследовал основные факторы, влияющие на ход процесса щелочного оксидирования железа. А. Г. Самарцев рассматривает процесс щелочного воронения железа как чисто химический процесс, а образующуюся пленку как Fe_3O_4.

В механическом отношении пленки, полученные щелочным воронением, весьма прочны, они обладают черной или синевато-черной окраской и в зависимости от условий получения бывают блестящими или матовыми. Пленки, полученные щелочным воронением, сами по себе без последующего наложения слоя смазки или лака не обеспечивают защиты от коррозии покрываемых ими железных или стальных деталей.

До сих пор, повидимому, не существовало единой точки зрения на химическую природу окисной пленки, получаемой на железе и стали в процессе щелочного воронения. Некоторые авторы считали такую пленку Fe_3O_4, другие — γ-Fe_2O_3. Кстати сказать, по данным рентгеновского и электронографического анализа нельзя отличить Fe_3O_4 от γ-Fe_2O_3.

С нашей точки зрения, процесс образования пленки на железе и стали при их оксидировании в растворах щелочей в основном является электрохимическим. Это в известной степени доказывается и установленным А. Г. Самарцевым фактом влияния свойств исходной пассивирующей пленки на железе или стали на процесс щелочного оксидирования. При щелочном оксидировании железа и стали исходная пассивирующая пленка на них не уничтожается (иначе эта пленка не влияла бы на ход процесса оксидирования), а является регулятором процесса оксидирования. Так как исходная пассивирующая пленка не является сплошной, а пронизана порами, то вполне естественно, что процесс щелочного оксидирования железа и стали протекает как электрохимический процесс с анодными участками, свободными от исходной пассивирующей пленки, и с катодными участками с сохранившейся исходной пассивирующей пленкой.

На электрохимический процесс щелочного оксидирования железа или стали должны оказывать влияние такие факторы, как концентрация щелочи (определяющая концентрацию гидроксильных ионов в растворе); концентрация окислителя (влияющая на состояние и степень пористости исходной пассивирующей пленки и на скорость процесса окисления на поверхности металла); концентрации соединений железа в растворе (определяющих химическое равновесие в растворе); температура раствора; скорость перемешивания раствора.

По нашему мнению, при взаимодействии железа или стали с концентрированными растворами щелочей, содержащих окислители, идут следующие реакции:

Анодный процесс

$$3Fe + 6OH^- - 6e = 3Fe(OH)_2;$$

$$3Fe(OH)_2 + {}^1/_4\,NaNO_3 = Fe_3O_4 + 2{}^1/_2\,H_2O + {}^1/_4\,NaOH + {}^1/_4\,NH_3,$$

в сумме

$$3Fe + 5^3/_4 OH^- + {}^1/_4 NO_3^- - 6e = Fe_3O_4 + 2^1/_2 H_2O + {}^1/_4 NH_3.$$

Катодный процесс

$$6Na^+ + 6H_2O + 6e = 6NaOH + 6H;$$

$$3NaNO_3 + 6H = 3NaNO_2 + 3H_2O$$

в сумме

$$3H_2O + 3NO_3^- + 6e = 6OH^- + 3NO_2^-.$$

Сумма анодного и катодного процесса будет

$$3Fe + {}^1/_2 H_2O + 3\,{}^1/_4 NO_3^- = Fe_3O_4 + {}^1/_4\, NH_3 + {}^1/_4 OH^- + 3NO_2^-.$$

Последнее уравнение иначе можно представить так *:

$$3Fe + {}^1/_2 H_2O + 3^1/_4 NaNO_3 = Fe_3O_4 + {}^1/_4 NH_3 + {}^1/_4 NaOH + 3NaNO_2 + \\ + 173{,}9 \text{ ккал}.$$

За счет этой реакции может быть получена э. д. с., приблизительно равная

$$\frac{173{,}9}{6 \cdot 23} = 1{,}26\,V.$$

За счет э. д. с. порядка 1,3V вполне может протекать процесс о-б разования Na_2FeO_2 электрохимическим путем (относительно образования этого соединения нээлектрохимическим путем в литературе указаний не имеется). Грубе и Гмелин показали [2], что если анодно поляризуют железо, которое активировано предварительной катодной обработкой, в 40%-ном растворе едкого натра, в условиях отсутствия доступа воздуха, то при малых плотностях тока и потенциале от — 0,84 до — 0,82V образуется Na_2FeO_2 (гипоферрит натрия).

Феррит натрия $Na_2Fe_2O_4$ может получиться из гипоферрита натрия Na_2FeO_2 при электролитическом окислении последнего согласно уравнению.

$$2Na_2FeO_2 + H_2O + O \rightleftarrows Na_2Fe_2O_4 + 2NaOH.$$

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ И ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПЛЕНКИ НА ЖЕЛЕЗЕ, ПОЛУЧЕННОЙ ЩЕЛОЧНЫМ ВОРОНЕНИЕМ

Порошок железа вихревого распыления (C 0,07%; Mn 0,35%, Si 0,28% и S 0,034%) был подвергнут щелочному воронению при температуре ~ 140° в течение получаса в растворе следующего состава: дестиллированной воды 150 см³; NaOH 100 г, $NaNO_3$ 38 г.

После воронения железный порошок промывался многократно водой с применением декантации и быстро сушился.

Расчет по данным анализа вороненого порошка железа проводился следующим образом.

1. В 100 г исходного порошка железа имеется свободного железа 99,48 г; железа в соединениях 0,21 г (из общего содержания железа 99,69 г вычитаем содержание свободного железа 99,48 г и получаем 0,21 г).

2. В 100 г вороненого порошка железа, дважды нагретого при термографировании до 450°, содержится свободного железа 90,19 г, всего железа 97,39 г, а железа в виде соединений 97,39 — 90,19 г = 7,20 г.

Следовательно в 100 г исходного вороненого порошка железа будет: свободного железа — 89,95 г, железа в соединениях — 7,18 г.

---

* Вычислено по данным справочника.

Эти величины получаются при учете, что 21,01г — вес исходного вороненого порошка железа перед первым термографированием, а 20,96 г — вес того же порошка после второго термографирования. Общее содержание железа в исходном вороненом порошке железа будет 97,13%.

3. Учитывая общее содержание железа, можно подсчитать, что 100 г исходного вороненого порошка железа получится из 97,43 г исходного порошка железа.

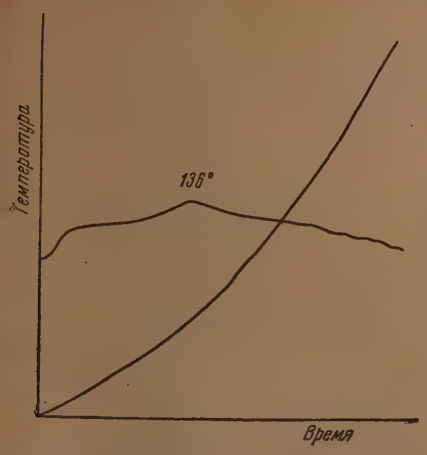


Рис. 1. Термограмма для порошка железа, подвергнутого щелочному воронению

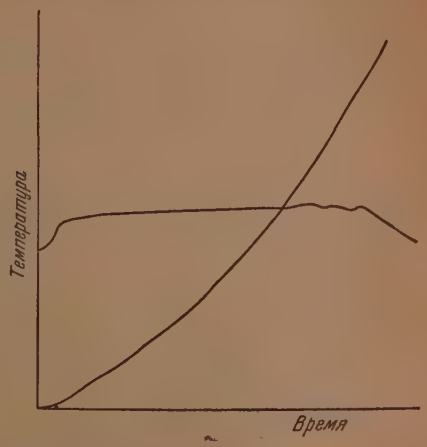


Рис. 2. Термограмма для порошка железа, подвергнутого щелочному воронению (прошедшего уже одно термографирование)

4. В 97,43 г исходного порошка железа было: железа свободного 97,43·0,9948 = = 96,92 г; железа, соединенного 97,43·0,0021 = 0,2046 г; примесей 97,43·0,0031 = = 0,3021 г.

5. Следовательно, в составе слоя окислов имеется железа 96,92—89,95 = 6,97 г.

6. Кислорода заимствовано из раствора

$$100 - 97{,}13 - 0{,}30 = 2{,}57 \text{ г.}$$

7. Если считать состав слоя окислов отвечающим формуле Fe_3O_4, то тогда кислорода в этом слое должно быть 2,67 г.

Величины 2,57 и 2,67 близки друг к другу.

Отсюда приходим к выводу, что состав слоя окислов на вороненом железе отвечает формуле Fe_3O_4.

Результаты термографирования* вороненого порошка железа представлены на рис. 1 и 2.

На рис. 1 кривая дифференциальной записи температуры показывает небольшой максимум при температуре ~ 136°. Очевидно, до 136° из вороненого порошка железа удалялась адсорбированная влага. Никаких других характерных участков на упомянутой кривой дифференциальной записи температуры не имеется. Второе термографирование образца вороненого порошка железа, уже прошедшего одно термографирование (рис. 2), показывает отсутствие каких-либо характерных участков на кривой дифференциальной записи температуры.

На основании рассмотрения термограмм, изображенных на рис. 1 и 2, можно сделать вывод об отсутствии в слое на вороненом железе или стали гидратированных окислов железа [$Fe(OH)_3$ или $FeOOH$].

Таким образом, мы должны признать, что состав наружного слоя, полученного на железе в результате щелочного воронения, отвечает формуле Fe_3O_4.

* Методика измерений описана в [3] и [4].

ВЫВОДЫ

1. Высказано соображение об электрохимическом и отчасти коллоидо-электрохимическом механизме протекания процесса щелочного воронения железа и стали. Повидимому, процесс щелочного воронения железа и стали в основном является электрохимическим.

На анодных участках поверхности металла идет процесс

$$3Fe + 5^3/_4OH^- + {}^1/_4NO_3^- - 6e = Fe_3O_4 + 2^1/_2H_2O + {}^1/_4NH_3.$$

На катодных участках поверхности металла идет процесс

$$3H_2O + 3NO_3^- + 6e = 6OH^- + 3NO_2^-.$$

Совокупность анодного и катодного процессов отвечает реакции

$$3Fe + {}^1/_4H_2O + 3^1/_4NO_3^- = Fe_3O_4 + {}^1/_4NH_3 + {}^1/_4OH^- + 3NO_2^-.$$

За счет э. д. с., отвечающей этой реакции, признано возможным электрохимическое образование гипоферрита натрия Na_2FeO_2 и частичное его окисление до феррита натрия $Na_2Fe_2O_4$. Точно так же признано возможным при щелочном оксидировании железа и стали образование Fe_3O_4 в растворе в результате реакции между Na_2FeO_2, $Na_2Fe_2O_4$ и H_2O (в соответствии с мнением А. Г. Самарцева).

Правильность предлагаемой схемы процесса щелочного воронения железа и стали подтверждается термохимическими расчетами.

2. Химико-аналитическое и термографическое исследования состава наружного слоя на вороненом железе или стали приводят к выводу, что указанный слой представляет собою Fe_3O_4, в незначительном количестве адсорбировавший влагу.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
25. XII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Самарцев, Оксидные покрытия на металлах, Изд-во АН СССР, 1944.
2. G. Grube, H. Gmelin, Zs. Elektrochem. 26, 459, 465, 1920.
3. Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография, Изд-во АН СССР, 1944.
4. Л. Г. Берг и Г. Г. Цуринов, Пирометр Н. С. Курнакова, Изд-во АН СССР, 1942.

НАЛИЧИЕ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НЕДИССОЦИИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Г. С. Каретников

Еще Д. И. Менделеев в 1878 г. высказал мысль о том, что процесс растворения электролитов связан с активным взаимодействием растворенного вещества с молекулами растворителя [1]. Если электролиты обладают способностью кристаллизоваться с водой, то они должны иметь склонность к соединению с водой и к образованию гидратов в растворе. Д. И. Менделеев пришел к выводу гидратной теории путем измерения удельных весов растворов различных концентраций.

Классическая теория электролитической диссоциации игнорирует взаимодействие растворенного вещества с растворителем и частиц растворенного вещества друг с другом. В определение понятия сильных электролитов вводится предположение, что сильные электролиты не только в разбавленных растворах, но и в растворах значительной концентрации практически полностью диссоциированы на ионы.

Настоящая работа затрагивает вопрос электролитической диссоциации хлористого водорода в водных растворах. В отношении соляной кислоты, как представителя одного из сильных электролитов, прочно установилось мнение, что она полностью диссоциирована на ионы даже в концентрированных растворах. К изучению вопроса о диссоциации соляной кислоты в работе был применен метод комбинационного рассеяния света. Этот метод применялся еще в 1932 г. [2] к решению вопроса о диссоциации сильных электролитов и, в частности, соляной кислоты. Спектры комбинационного рассеяния света отражают структуру и изменение энергетических уровней молекулы в целом. Автору, однако, не удалось получить в спектре комбинационного рассеяния спектральной линии, отвечающей молекуле недиссоциированного хлористого водорода. В соответствии с этим был сделан вывод, еще раз подтвердивший полную диссоциацию соляной кислоты.

До 1940 г. появился ряд работ [3—6], которые пытались применить этот, казалось бы, простой и легко доступный метод определения степени диссоциации соляной кислоты, но во всех этих работах авторам не удалось получить заметной линии, которая соответствует молекуле HCl. Необходимо отметить, что во всех этих работах авторы ограничивались изучением диссоциации кислоты с максимальной концентрацией 10 мол/л и применяли короткие экспозиции. Не получая желаемого ответа на поставленный вопрос, авторы большинства этих работ переносили основное внимание на изменение положения в спектре линии, отвечающей молекулам растворителя. Замечено смещение линии воды с изменением концентрации HCl. Однако связать это явление с диссоциацией молекул соляной кислоты никто не смог, объясняя это лишь ослаблением связей в молекуле воды и ограничиваясь составлением табличного материала.

В 1940 г. появилась еще одна работа по исследованию диссоциации соляной кислоты методом комбинационного рассеяния света [7]. Авторы этой работы провели большое число экспериментов с соляной кислотой высоких концентраций (до 19 мол/л) и применяли экспозиции от 40 до 160 час. Они применяли трехпризменный спектрограф среднего типа со светосилой $f/4{,}5$ с дисперсией при 4360 Å—9Å/мм и при 5050 Å—20 Å/мм. Источником света была одна ртутная лампа мощностью 1000 W при напряжении 160 V.

На одной фотопластинке высокой чувствительности производились снимки: 1) без светофильтра со щелью 1 мм; 2) со светофильтрами, исключающими фон, и со щелью 0,3 и 0,5 мм.

Кроме того, производились снимки с фуксиновым фильтром. Таким образом авторам удалось наблюдать появление в спектре комбинационного рассеяния очень размытую линию при концентрации кислоты 9 мол/л. Эта линия проявлялась все больше и больше по мере увеличения концентрации и лучше всего она получалась при максимальной изученной концентрации 19 мол/л (рис. 1). Волновое число этой линии 2630 ±20 см$^{-1}$ при возбуждении K линией ртутного спектра с фуксиновым фильтром. Волновое число этой линии гораздо ниже волнового числа линии HCl в газообразном состоянии (2886 см$^{-1}$) и даже в жидком (2800 см$^{-1}$) и твердом (2784 см$^{-1}$). Однако хорошо известны примеры еще большего снижения величины волнового числа под влиянием молекул растворителя. Это видно из табл. 1.

Таблица 1

Растворитель	Волновое число HCl в см$^{-1}$
Нитробензол	2703
о-Нитротолуол	2646
Этилуксусный эфир	2577
Диэтиловый эфир	2451
Изопропиловый эфир	2427
н-Бутиловый эфир	2451
Диоксан	2469

Кроме того, принадлежность этой линии молекуле HCl можно доказать тем, что она совершенно не проявляется при концентрации кислоты менее 9 мол/л, и ее интенсивность усиливается по мере увеличения концентрации. Таким образом, можно сделать вывод из этой работы о наличии недиссоциированных молекул HCl в растворах соляной кислоты свыше 9 мол/л. Аналогичные выводы были получены и в других работах [8], но иными методами. Были измерены коэффициенты поглощения ультрафиолетовой части спектра растворами различных концентраций при трех температурах (20, 60, 90°). Оказалось, что максимум поглощения наблюдается при концентрациях 8—9 мол/л и не смещается с изменением температуры от 20 до 90°. В спектрах поглощения в ультрафиолетовой части спектра наблюдается также плавное повышение кривых кислот до 9 мол/л и резкий перегиб при концентрациях свыше 9 мол/л.

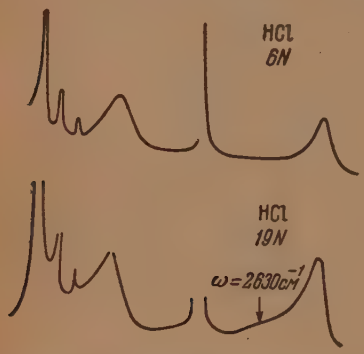


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния 6 и 19N раствора HCl

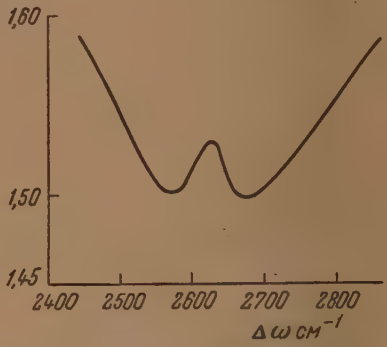


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния 14N раствора HCl

В настоящей работе были повторены эксперименты, указывающие наличие недиссоциированных молекул HCl по спектрам комбинационного рассеяния растворов соляной кислоты.

Съемка спектров комбинационного рассеяния производилась на отечественном приборе ИСП-51. Соляная кислота была приготовлена растворением хлористого водорода в бидестиллате. Спектры комбинационного рассеяния снимались без светофильтров с установкой щели 0,2 мм и экспозициями 20—30 час. Фотопластинки применялись изохром 100 ГОСТ. После проявления снимки фотометрировались на микрофотометре МФ-2.

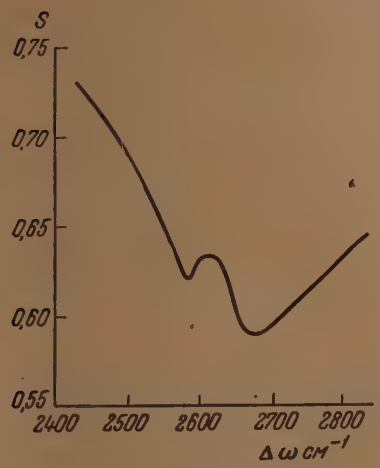


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния 13*N* раствора HCl

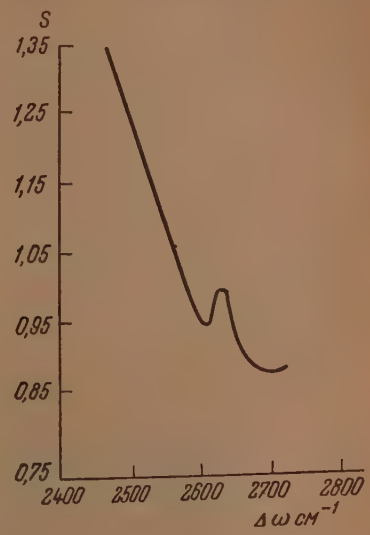


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния 12*N* раствора HCl

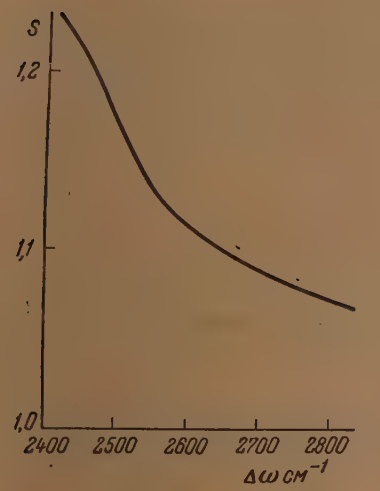


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния 4*N* раствора KCl

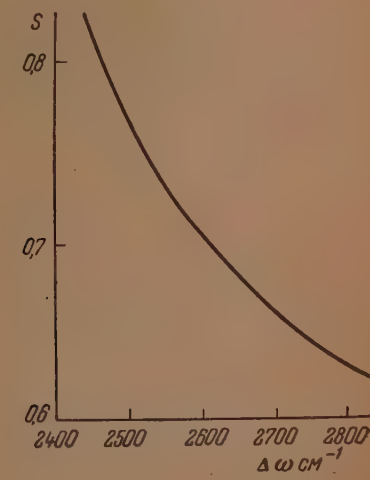


Рис. 6. Спектр комбинационного рассеяния воды

Были сняты спектры соляной кислоты 14, 13, 12 *N*, и во всех случаях при фотометрировании были размытые линии с волновым числом 2625 ± ± 20 см$^{-1}$ на склоне размытой полосы воды (рис. 2—4). Для сравнения были сняты спектры разбавленных растворов соляной кислоты, 4*N* раствора

KCl, 13 N раствора LiCl и воды. Во всех этих случаях какого-либо заметного максимума, кроме линии воды, не наблюдалось (рис. 5, 6).

Интересное явление было отмечено при добавлении к раствору HCl хлористого лития. Были сняты спектры комбинационного рассеяния растворов в соляной кислоте со следующими концентрациями в молях на 1000 г воды

1) HCl — 16,2; LiCl — 4;
2) HCl — 16,2; LiCl — 5.

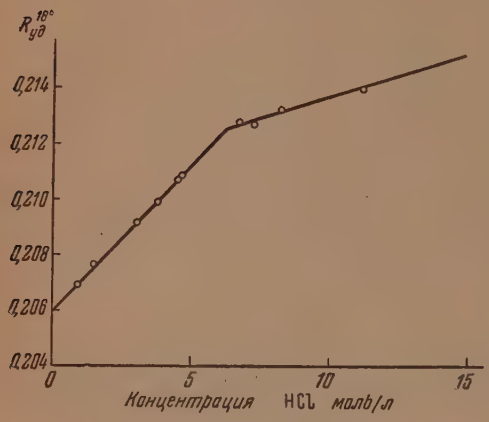


Рис. 7. Зависимость удельной рефракции растворов HCl от концентрации

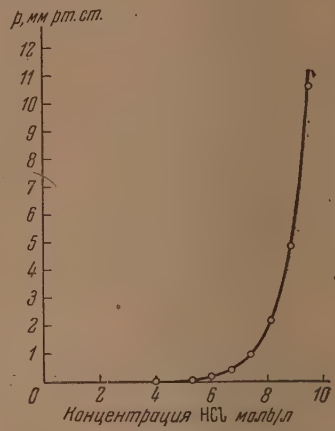


Рис. 8. Зависимость упругости пара HCl над растворами соляной кислоты различных концентраций

В обоих случаях были получены четкие линии комбинационного рассеяния с волновым числом 2866 см$^{-1}$.

Интересные результаты также получились при определении показателей преломления и рефракции растворов соляной кислоты различных концентраций. В обоих случаях характерные точки получаются при концентрации 6 мол/л (рис. 7). Кроме того, в зависимости упругости пара HCl над раствором от концентраций наблюдается резкий перегиб при концентрации 6—8 мол/л (рис. 8).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В 1952 г. появилась работа К. П. Мищенко [9], в которой автор, убедительно, пользуясь различными методами, вычислил координационные числа для ионов, т. е. числа молекул воды, образующих полную устойчивую гидратную оболочку вокруг иона. Для иона хлора, в частности, координационное число равно 8.

Можно считать, что в концентрированных растворах свыше определенной концентрации все молекулы воды будут входить в гидратные оболочки ионов хлора, и эти молекулы воды другими полюсами будут ориентированы к иону водорода. Раствор будет представлять как бы непрерывную подвижную структуру.

Произведем простой подсчет числа молей воды, приходящихся на 1 моль HCl, применяя табличные данные, для различных концентраций кислоты.

Например: в 1 л кислоты 13,1 мол/л содержится 479,20 г HCl. Удельный вес кислоты 1,198, т. е. 1 л весит 1198 г. В 1 л кислоты содержится 1198—479,2 = 718,8 г или $\frac{718,8}{18} = 39,5$ молей воды. На 1 моль HCl приходится $\frac{39,5}{13,1} = 3,05$ молей воды.

Построив график зависимости числа молей воды, приходящихся на 1 моль HCl от концентрации кислоты, находим, что гидратные оболочки из 8 молекул воды будут образованы только при концентрации меньше 6,1 мол/л, а при более высоких концентрациях какая-то часть ионов хлора будет оставаться с неполной гидратной оболочкой. Следовательно, у этих ионов хлора будет тенденция к заполнению своей оболочки ионами водорода, что и наблюдалось в спектре комбинационного рассеяния. Размытость линий HCl можно объяснить различной степенью гидратации ионов хлора. При концентрации кислоты менее 6,1 мол/л, очевидно, все ионы хлора заполнены молекулами воды, и поэтому в спектре комбинационного рассеяния не проявляется линии, соответствующей молекуле HCl. Это же подтверждается еще и тем, что при добавлении LiCl получаются четкие линии комбинационного рассеяния, так как в растворе возросла концентрация ионов хлора, и, следовательно, число молей воды, приходящихся на один грамм-ион хлора, уменьшилось, что и проявляется четкой линией. Волновое число этой линии близко к волновому числу газообразного HCl, так как можно предполагать, что все молекулы воды связаны с ионами лития и хлора и в растворе имеется какое-то количество совершенно не гидратированного хлористого водорода.

При рассмотрении зависимости упругости пара HCl над растворами (рис. 8) явление резкого перегиба кривой при концентрации 6—8 мол/л также можно объснить тем, что в растворе с концентрациями менее 6,1 мол/л отсутствуют молекулы HCl, а ионы не летучи. При бо́льших концентрациях появляется летучий компонент, что и проявляется в составе паров.

В заключение выражаю сердечную благодарность проф. С. В. Горбачеву за предоставление темы и ценные консультации.

ВЫВОДЫ

Установлено, что в соляной кислоте с концентрациями свыше 6,1 мол/л имеются недиссоциированные молекулы HCl. Указанное заключение хорошо согласуется с теорией сольватации ионов в растворах электролитов К. П. Мищенко и, таким образом, еще раз подтверждает правильность теории сольватации ионов.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
12.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Избранные сочинения, т. 3, Госхимиздат, 1934.
2. А. И. Бродский, Усп. химии, 1, 712, 1932.
3. R. W. Knight, Journ. Chem. Soc., 466, 1927.
4. W. West, P. Arthur., Journ. Chem. Phys., 2, 215, 1934.
5. M. Magat, Spectres Raman, trois fascicules des Tables annuelles de constantes, Hermann, Paris, 1936,
6. W. West, P. Arthur. Journ. Chem. Phys., 5, 10, 1937.
7. L. Ochs, J. Gueron, M. Magat. Journ. de phys. et rad., I, 85, 1940.
8. R. Trehis, Ann. de phys. 5, 445, 1936.
9. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.

ДИСКУССИЯ

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА И ПРИРОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Л. И. Антропов

В дискуссионной статье [1] были изложены некоторые соображения о природе реакции катодного выделения водорода и о связи ее с другими электрохимическими процессами. Представляется целесообразным вновь вернуться к этому вопросу с тем, чтобы учесть дополнительные опытные и теоретические данные и попутно рассмотреть критические замечания П. Д. Луковцева [2].

ПОСТАНОВКА ВОПРОСА

Электролитическое выделение водорода сопутствует многим электрохимическим процессам, совершающимся в водных растворах, и следует ожидать, естественно, его влияния на ход этих процессов. Роль электролитического водорода может быть различной в зависимости от природы наиболее медленной стадии, определяющей перенапряжение (η), и от величины последнего. До сих пор в этой связи обсуждалось лишь влияние величины перенапряжения. Величина и природа перенапряжения водорода тесно связаны с его адсорбируемостью на электродном металле. Увеличение энергии связи Me — H облегчает разряд гидроксониевых ионов и затрудняет в то же время десорбцию водорода с поверхности (в виде обычных молекул, молекул колебательно-возбужденных и свободных атомов). Поэтому если расположить металлы в порядке убывания энергии связи Me — H, то в начале такого ряда окажутся металлы с низким η, для которых наиболее верятно замедленное протекание рекомбинации, в конце — металлы с высоким η, где наиболее вероятен замедленный разряд. К первой группе принадлежат Fe, Co, Ni, Pt, Pd, т. е. элементы VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева и, возможно, некоторые элементы других групп с малым η. Ко второй группе относятся Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, Mn и, возможно, некоторые другие металлы с высоким η. Распределение металлов между двумя группами по признаку величины и природы η должно находить свое отражение и в других электрохимических процессах [3,4].

При переходе от воды к другому растворителю, с меньшей диэлектрической постоянной, следует ожидать (из-за снижения энергии сольватации и облегчения разряда водородных ионов) сокращения числа металлов, относящихся ко II группе. Это должно приводить к соответствующему изменению поведения металлов и в других электрохимических процессах, протекающих в неводных растворах.

Вопрос о возможном распределении металлов между двумя группами по признаку природы η обсуждался и ранее. В [5] указывалось, что на Pt, Ni и некоторых других металлах перенапряжение обусловлено замедленностью рекомбинации, а на остальных — замедленностью разряда ионов водорода на адсорбированных атомах водорода. Еще ранее [6] было выведено уравнение, основанное на допущении того, что при низких перенапряжениях скорость всего процесса определяется, независимо от природы металла, скоростью рекомбинации, а при высоких — скоростью разряда. При средних значениях η обе эти стадии протекают со сравнимыми скоростями. Близость скоростей двух или нескольких стадий электрохимического процесса рассматривалась и другими авторами [7, 8]. А. Н. Фрумкин [9], критикуя точку зрения японских исследователей [5], указывал, что кинетика электровыделения водорода определяется обычно разрядом его ионов, хотя на газовом электроде «вблизи потенциала равновесия» приходится, вероятно, считаться и с замедленным протеканием рекомбинации атомов водорода.

Предложенное распределение металлов между двумя группами [1, 3, 4] не совпадает с каким-либо из указанных выше*. Кроме того, ни в одной из этих статей не

* Следует отметить, что в 1951 г. [10] было дано распределение металлов, близкое к предложенному автором. Распределение основано на предположении, что на Hg, Pb, Tl и Sn замедленным является разряд водородных ионов, на Pt, Pd — рекомбинация атомов водорода, а на W, Mo, Ni, Ga, Fe и Au, вероятнее всего, электрохимическая десорбция.

ставился вопрос о связи между природой η на данном металле и поведением его в различных электрохимических процессах. Исключение составляют работы Н. И. Кобозева и сотрудников [11], в которых впервые, правда с иных позиций, указывалось на существование связи между явлениями перенапряжения, электродиффузии и электрокатализа *.

Вся специфика различных электродных реакций не исчерпывается, конечно, особенностями катодного выделения водорода. Кроме величин энергий сольватации водородных ионов и адсорбций водородных атомов, необходимо учитывать и другие свойства растворов и металлов — нулевые точки, строение молекул растворителя и раствора в целом, структуру участвующих в реакции частиц и т. д. Однако обсуждение всех этих вопросов выходит за рамки настоящей статьи.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ ПЕРВОЙ ГРУППЫ **

К настоящему времени сложились определенные представления о тех критериях, на основе которых можно сделать известные выводы относительно природы перенапряжения водорода [4, 8, 9, 12, 13]. К числу таких критериев относятся следующие.

1. Величина наклона b_k кривой $\eta - \lg j$ в той области плотностей тока, где эта зависимость выражается прямой линией. При $b_k < 0{,}06$ теория замедленного разряда не применима, поскольку такая величина наклона не может быть получена в рамках этой теории без принятия физически совершенно не обоснованных представлений о форме потенциальных кривых и характере распределения энергии электрического поля между реакциями разряда и ионизации. При $b_k > 0{,}06$ одного этого критерия для решения вопроса о причине перенапряжения уже недостаточно, поскольку такая величина наклона может быть получена и по теории замедленного разряда, и по теории замедленной рекомбинации, если только учесть (в последнем случае) неоднородность поверхности и (или) силы взаимодействия между адсорбированными атомами водорода [3, 14, 15].

2. Величина произведения тока обмена (i_0) на предельное значение (при $i \to 0$) производной $\frac{\partial \eta}{\partial i}$, т. е. величина

$$i_0 \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i \to 0}$$

или величина так называемого стехиометрического фактора μ. Последний представляет собой некоторую функцию от этого произведения и отождествляется обычно с числом элементарных актов реакции (соответствующей замедленному этапу), проведение которых дает общую электродную реакцию. По теории замедленного разряда следует ожидать, что

$$i_0 \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i \to 0} = \frac{RT}{F} = 26\ \text{mV}, \tag{1}$$

$$\mu = \frac{2 i_0 F}{RT} \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i \to 0} = 2 \tag{2}$$

(акт разряда $H_3O^+ + e \to H_{адс} + H_2O$ необходимо провести для получения молекулы водорода дважды). По теории замедленной рекомбинации должно получаться, соответственно ***,

$$i_0 = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i \to 0} = \frac{RT}{2F} \approx 13\ \text{mV} \quad \text{и} \quad \mu = 1 \tag{3}$$

(реакция $H_{адс} + H_{адс} = H_2$ дает молекулу водорода за один акт).

Необходимо заметить, что выводы, основанные на указанных критериях, пока еще недостаточно надежны из-за затруднений, связанных с получением воспроизводимых

* Таким образом, примечание на стр. 1690 [1], вопреки мнению П. Д. Луковцева [2], отвечает действительности. Следует отметить, кроме того, что в нем основное внимание уделяется не «приоритетным притязаниям», о которых говорит П. Д. Луковцев, хотя для них и имеются известные основания, а о практике «избирательного» цитирования, которое, к сожалению, еще имеет место в электрохимической литературе.

** Здесь, как и ранее [1], принимается, что выделение водорода на катодах II группы, в частности на ртути, лимитируется стадией разряда. Эта точка зрения представляется в настоящее время наиболее обоснованной, так как ни одна другая теория не может объяснить ряда опытных данных и прежде всего зависимости перенапряжения от pH раствора и присутствия поверхностно-активных добавок. По мнению П. Д. Луковцева [2], замедленность разряда играет главную роль во всех случаях, что противоречит опытным данным.

*** Приведенные значения указанных критериев получаются в предположении, что $\alpha = 0{,}5$ и что вблизи равновесного потенциала можно не считаться с неоднородносью поверхности и силами взаимодействия между адсорбированными атомами водорода.

значений токов обмена и η при малых плотностях тока (j). В случае металлов, более электроотрицательных, чем водород, появляются дополнительные затруднения, связанные с наложением на реакцию $H_3O^+ \rightarrow H_2$ реакций растворения и осаждения электродного металла.

3. Величина емкости двойного слоя, ее зависимость от η и существование предельного тока не диффузионного происхождения. Если разряд является замедленным, а удаление атомов водорода с поверхности катода происходит беспрепятственно, то в растворах, где нет поверхностно-активных частиц, емкость двойного слоя в широких пределах потенциалов не должна зависеть от их величины; предельная плотность тока также не должна обнаруживаться. Если процесс выделения водорода лимитируется рекомбинацией или эта стадия протекает с конечной скоростью, то вследствие увеличения поверхностной концентрации атомов водорода емкость двойного слоя должна увеличиваться с ростом η; при достижении концентрации насыщения следует ожидать появления предельного тока.

4. Зависимость η от pH раствора и от его состава. По теории замедленного разряда в более или менее концентрированных растворах кислот (до 0,001÷0,01 г-моль/л) или в растворах с любой концентрацией кислоты, но в присутствии избытка индиферентного электролита, должна существовать линейная зависимость между η и pH. Наклон прямой η — pH (b'_k) связан при этом с наклоном полулогарифмических прямых η — lg j (b_k) следующим образом:

$$b'_k = b_k - b_0, \tag{4}$$

где $b_0 = \frac{RT}{F} \ln 10$ и при $\alpha = 0{,}5$ η должно повышаться на 60 mV с ростом pH на единицу. По теории замедленной рекомбинации η при указанных выше условиях не должно практически зависеть от pH; некоторого хода η с концентрацией водородных ионов можно ожидать благодаря дипольному характеру связи Me — H.

По теории замедленного разряда адсорбция катионов должна повышать, а анионов — понижать перенапряжение при выделении водорода из кислых растворов. По теории замедленной рекомбинации присутствие капиллярно-активных частиц (адсорбирующихся на той же поверхности катода, где рекомбинируют атомы водорода) также должно сказываться на величине перенапряжения. Однако характер этого влияния определяется тем, в какой степени поверхностно-активные частицы изменяют условия рекомбинации (экранирование активных центров, создание пространственных затруднений, изменение средней теплоты адсорбции и т. д.). При этом может оказаться, что влияние анионов и катионов будет обратным тому, какого следует ожидать по теории замедленного разряда. Частным, но важным, случаем влияния анионов при замедленном разряде является резкое изменение η при переходе через нулевую точку [16, 17]. По теории замедленной рекомбинации нет оснований полагать заметного изменения η при переходе от положительно заряженной поверхности катода к отрицательной.

Замена водных растворов неводными должна по теории замедленного разряда сопровождаться обычно снижением η в связи с соответствующим уменьшением энергии сольватации водородных ионов. По теории замедленной рекомбинации возможное влияние природы растворителя связано с изменениями условий адсорбции водородных атомов на поверхности катода.

5. Температурная зависимость силы тока (при заданном η) и величина так называемой «реальной» энергии активации [18, 19]. Этот критерий, целесообразность применения которого была показана в ряде работ [20—23], до настоящего времени еще не использовался при исследовании кинетики электролитического выделения водорода.

6. Критерии, основанные на изучении характера электрохимических процессов, связанных с природой η (электродиффузия водорода, электровосстановление, коррозия металлов и т. д.). Возможность использования этих критериев для суждения о природе η освещена в литературе (если не считать работ по электродиффузии водорода) явно недостаточна. Попытке их рассмотрения будут посвящены следующие разделы настоящей статьи.

Перенапряжение водорода на платине

Несмотря на очень большое число исследований по перенапряжению водорода, число металлов, к которым можно было бы применить все или хотя бы некоторые из указанных критериев, невелико. С этой точки зрения, из металлов I группы наиболее изучены платина и никель. η на Pt линейно зависит от логарифма плотности тока и в довольно широких пределах может быть выражено уравнением

$$\eta = a + b_k \lg j. \tag{5}$$

Наиболее надежные значения константы b_k, полученные различными авторами за последние годы, собраны в табл. 1. Из нее следует, что сходимость опытных данных

должна быть признана удовлетворительной. Опытные значения коэффициента b_k не превышают 0,06 и в большинстве случаев близки к 0,03 *. Согласно первому критерию это однозначно указывает на неприменимость теории замедленного разряда к выделению водорода на Pt и на существенную роль рекомбинационного процесса.

Для применения второго критерия к выделению водорода на платине нет необходимых опытных данных.

В той области потенциалов, где возможно существование водородной обкладки, емкость электрода [26] на несколько порядков выше, чем на ртути. По мере смещения потенциала в отрицательную сторону, она увеличивается. Для Pt при ее катодной поляризации в растворах HCl наблюдается предельная плотность тока недиффузионного происхождения [27]. Следовательно, применение третьего критерия также указывает на замедленность протекания процесса рекомбинации.

Влияние pH раствора на η в случае Pt исследовано еще недостаточно подробно. Однако большинство данных, полученных за последние годы, указывает на то, что оно или вообще не зависит от pH, или эта зависимость выражена очень слабо. Так, например, в спиртово-сернокислотных растворах было обнаружено [28,29] повышение η всего лишь на 0,01 + 0,017 V на каждую единицу pH в пределах pH от 0,7 до 2,9. Установлено также, что η (при не слишком больших j) практически одинаковы при выделении водорода из 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 N растворов H_2SO_4 [29]. Подобные же результаты были получены [31] при исследовании η в растворах серной (от 0,107 до 1,07 г-экв/л) и соляной (от 0,1 до 5,0 г-экв./л) кислот.

Таблица 1

Состав раствора	Пределы плотностей тока, где η линейно зависит от $\lg j$	b_k	Литературн. источник
Спирто-водные растворы H_2SO_4	$10^{-4,5}$—$10^{-2,8}$	0,04+0,06	[28,29]
5N HCl	10^{-2} —10^{0}	0,03	[27]
Водные растворы H_2SO_4	10^{-4} —$10^{-1,5}$	0,03	[30]
Водные растворы HCl и H_2SO_4		—0,03	[31]

Изменение природы растворителя сказывается на η в случае Pt-катода в очень слабой степени [10]. Очевидно, что данные по зависимости η от pH и от природы растворителя свидетельствуют о применимости теории замедленной рекомбинации. Справедливость этой теории подтверждается также медленностью спада потенциала после выключения поляризующего тока и результатами опытов по действию ультразвука. Все явления, наблюдающиеся при действии ультразвукового излучения на катодпополяризованный платиновый электрод (снижение η без изменения наклона полулогарифмической прямой, характер изменений η после прекращения облучения и т. д.), удовлетворительно истолковываются на основе теории замедленной рекомбинации, при учете гетерогенно-каталитической природы реакции молизации [31].

Таким образом, все опытные данные говорят против предположения о замедленности разряда гидроксониевых ионов как о причине перенапряжения в процессе электровыделения водорода на Pt из кислых растворов и указывают на решающую роль рекомбинации. Необходимо в то же время иметь в виду, что стадия разряда протекает, как это было показано прямыми измерениями [32], также с конечной скоростью. Поэтому при определенных условиях разряд ионов водорода совершается медленнее по сравнению с рекомбинацией, определяя таким образом кинетику электродной реакции. Такие соотношения реализуются, повидимому, как при высоких плотностях тока [30], т. е. при больших заполнениях поверхности катода адсорбированным водородом, так и при заметном отравлении платины, снижающем энергию адсорбции водородных атомов [33]. В щелочных растворах, где источником катодного водорода являются не гидроксониевые ионы, а молекулы воды (отрыв протонов от которых требует большей энергии), скорость разряда ниже, чем в растворах кислот. При равновесном водородном потенциале разряд в щелочи протекает примерно в 25 раз медленнее, чем в кислоте, но все же зачительно быстрее, чем процесс выделения водорода в целом [32, 34]. Для обсуждения природы перенапряжения водорода на платине в щелочных растворах нет, однако, достаточного числа опытных данных.

* Та же величина наклона была найдена и в некоторых наиболее точных старых работах [24, 25].

Перенапряжение водорода на никеле

Здесь при разборе данных по η необходимо иметь в виду их плохую воспроизводимость. В одной из работ отмечается, например, что колебания результатов, полученных с различными электродами (из металла одного и того же происхождения) в некоторых случаях превосходят те величины, которые подлежат определению, и что в этом случае приходится пользоваться среднестатистическими данными [35].

Опытные данные по η на никеле укладываются в полулогарифмическую зависимость, причем величина константы b_k по измерениям различных авторов лежит в пределах от 0,09 до 0,14. Из такой величины наклона нельзя, в отличие от платины, сделать однозначного заключения о механизме процесса электролитического выделения водорода. Она может быть получена при допущении замедленности как разряда, так и рекомбинации. Для кислых растворов нет данных, позволяющих определить величину произведения $i_0 = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i \to 0}$ или стехиометрического фактора μ, и этот критерий не может быть использован для суждения о природе η *. При выделении водорода на никеле был найден предельный ток, лежащий ~ 10 А/см². Это не позволяет, конечно, решить однозначно вопрос о замедленной стадии, но указывает на основную роль рекомбинационного процесса в удалении атомов водорода с поверхности. Наибольшее число данных имеется по влиянию pH на η [36—38], и этот критерий должен рассматриваться в качестве основного при выяснении причины появления перенапряжения водорода на никеле. Как уже отмечалось ранее [1], характер опытной зависимости η от pH не согласуется с теорией замедленного разряда. В то же время сам факт заметного изменения η с pH не объясним и с позиции теории замедленной рекомбинации. В связи с этим было предположено, что влияние pH не может быть отнесено за счет явлений, не связанных непосредственно с электродным процессом [1]. В первую очередь здесь следует учитывать возможные изменения pH ** и состояния поверхности никелевого электрода в ходе предварительной поляризации. Работы последнего времени дают достаточное число убедительных примеров влияния состояния поверхности металла на кинетику электродных процессов. Так, было доказано, что отступления от линейной зависимости между η и логарифмом плотности тока в определенной области плотностей тока обусловлены перезарядкой поверхности металла при прохождении через его нулевую точку [16,17]. Было также установлено [41], что снижение η, наблюдающееся при переходе от гладкого к губчатому металлу, не эквивалентно увеличению истинной поверхности; для никеля, например, найденный эффект оказался примерно в три раза большим, чем этого можно было бы ожидать из простого увеличения поверхности. Возможность влияния состояния поверхности на η приобретает особое значение для металлов, более электроотрицательных, чем водород. При низких плотностях тока, наряду с выделением водорода, здесь имеет место одновременно растворение металла и его частичное обратное осаждение на катоде. Для никеля эти процессы возможны в заметных размерах; скорость их, а следовательно, и степень изменения (разрыхления) поверхности должны быть различными в зависимости от кислотности раствора. Полнота восстановления и снятия пленки поверхностных окислов также должна быть функцией концентрации кислоты. Если предварительная поляризация и последующее

---

* Имеются, однако, некоторые данные по токам обмена, говорящие в пользу теории замедленной рекомбинации [39, 40].

** Эти сведения (повидимому ввиду их «элементарности») не приводились в работах [37, 38]. П. Д. Луковцев сообщил [2], что изменение pH в ходе предварительной обработки электродов контролировалось и учитывалось при построении кривых η — pH. Кроме ссылки на проведение контроля кислотности П. Д. Луковцев приводит еще дополнительные соображения против предположения о возможном влиянии изменения pH на η. Он отмечает, во-первых, что подобный эффект был бы наиболее заметным в разбавленных растворах, и, во-вторых, что в высокой степени точности полученных результатов никто не сомневался на протяжении тринадцати лет. Эти доводы неосновательны. При принятой методике измерения длительная поляризация может приводить в разбавленных растворах к достижению стационарного состояния, отвечающего некоторому предельному значению pH (близкому к 7), не зависящему от начальной кислотности. В более концентрированных растворах кислот стационарное состояние за время поляризации (также не указанное в работах) может не достигаться, и конечные значения pH окажутся различными. Что касается второго довода, то вряд ли существует особый срок давности для научных исследований, истечение которого делает невозможным их критическое обсуждение. Кроме того, достоверность данных [37] уже подвергалась сомнению и также с «элементарной» точки зрения в связи с возможными неучтенными омическими потерями. Как известно, на устранение возможности этих ошибок было обращено особое внимание в последующих работах [38]. Остается непонятным, с какой целью после ясного указания на проведение контроля за кислотностью раствора, которое позволяет исключать из рассмотрения вопрос о возможном влиянии изменения pH на измеряемые величины η, П. Д. Луковцев счел необходимым прибегнуть к подобным сомнительным аргументам.

снятие поляризационной кривой производится (как это принято во всех известных мне работах по η на Ni) в одном и том же растворе, то результаты, полученные для серии опытов, проведенных в растворах с различными значениями pH, будут отражать влияние концентрации водородных ионов не только непосредственно на кинетику выделения водорода, но и на состояние поверхности катода. Поэтому данные по зависимости η на никеле от pH не могут быть использованы для суждения о природе перенапряжения водорода на никеле без разграничения двух указанных эффектов. Для решения этого вопроса была необходима постановка опытов при таких условиях, которые исключали бы один из двух возможных путей влияния pH раствора. Можно исключить влияние pH на кинетику электродной реакции, проведя предварительную поляризацию никеля в растворах различного состава, а последующее снятие поляризационных кривых в растворе с постоянным pH. Ниже дается краткое изложение методики и основных результатов подобных опытов *.

Опыты проводились с отечественным и кальбаумовским никелем в растворах HCl в атмосфере электролитического водорода. Химически чистая соляная кислота подвергалась дополнительной электролитической очистке. Предварительная катодная поляризация Ni-электродов осуществлялась в 0,001; 0,01; 0,1 и 1,0 N растворах HCl токами $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ А, а поляризационные кривые снимались со всеми электродами в одном и том же 1,0 N растворе HCl. Оказалось, что величина η при заданной плотности тока и при неизменном pH зависит от условий предварительной поляризации; наблюдается повышение η при увеличении pH раствора, в котором проводилась предварительная катодная поляризация. Для одной из плотностей тока ($1 \cdot 10^{-4}$ А/см² видимой поверхности) полученные данные представлены в виде кривой в координатах перенапряжение — отрицательный логарифм концентрации водородных ионов раствора, использованного для проведения предварительной поляризации (рис. 1, кривая *1*). На том же рисунке приведены кривые (*2* [37, 38] и *3* [36]), построенные по литературным данным. В этом случае по оси абсцисс отложены логарифмы концентраций, соответствующие растворам, в которых проводилось снятие поляризационных кривых (а также и предварительная поляризация). Все три кривые идут параллельно друг другу, причем в области высоких концентраций кислоты кривые *1* и *2* практически совпадают. Так как кривая *1* отвечает опытам, в которых влияние концентрации водородных ионов сказывается лишь на состоянии поверхности Ni электродов, то совпадение хода всех трех кривых может отвечать только тому случаю, когда pH раствора не оказывает никакого влияния на кинетику электровыделения водорода. Действительно, если в экспериментальные данные цитированных работ внести на основании наших опытов поправку на изменение состояния поверхности, то η окажется не зависящим от pH (см. кривые *4* и *5*). Очевидно, что здесь замедленной стадией при выделении водорода не может быть разряд его ионов. Учет изменения состояния поверхности, наряду с представлением о замедленности рекомбинации, позволяет истолковать большинство опытных закономерностей, установленных при исследовании перенапряжения водорода на никеле (усиление влияния состава раствора при повышении температуры, увеличение емкости двойного слоя при повышении концентрации кислоты и т. д.).

Из изложенного следует, что η на Ni, так же как и на платине, в первую очередь обусловлено замедленностью десорбции водородных атомов. Стадия разряда, хотя и протекающая с конечной скоростью, при обычных условиях не определяет кинетики электровыделения водорода.

Этот вывод сделан главным образом на основе данных, относящихся к кислым растворам. Для Ni он, повидимому, может быть распространен и на щелочные растворы, если учесть возможное изменение состояния (развитие) поверхности электрода при изменении концентрации щелочи. В литературе [42] приводятся некоторые сведения о зависимости количества электродвижуще активного вещества (адсорбированных атомов водорода) от перенапряжения и концентрации щелочи (рис. 10 цитированной статьи [42]). Авторы предполагают при этом, что изменение емкости двойного слоя и рассчитанного по ней количества электродвижуще активного вещества обусловлено увеличением поверхностной концентрации атомов водорода при повышении концентрации щелочи, в то время как истинная поверхность считается неизменной. Можно, однако, с неменьшим основанием предположить и обратное, т. е. что поверхностная концентрация атомов водорода не зависит от содержания щелочи в растворе, а наблюдающиеся эффекты обусловлены соответствующим развитием поверхности Ni-электрода. В работе [42] имеется достаточное число данных, чтобы провести все расчеты, необходимые для проверки высказанного предположения без постановки специальных опытов. Для получения исходных величин можно использовать, например, уже упоминавшийся рис. 10. Из него следует, что отношения количеств электродвижуще активного вещества при различных концентрациях щелочи являются постоянными и не зависят от перенапряжения. Если за единицу принять количество электродвижуще активного вещества в $3 \cdot 10^{-4}$ N KOH, то в других растворах оно составит.

---

* Опыты проводились при участии В. А. Смирнова и Ю. В. Федорова; проведение этих опытов несколько задержало опубликование статьи, а вместе с тем и ответ П. Д. Луковцеву.

1,9($7{,}2\cdot10^{-4}$ N KOH); 3,8($7{,}1\cdot10^{-2}N$ KOH); 4,9($2{,}4\cdot10^{-1}N$ KOH) и 10($5\cdot10^{-1}$ NKOH). В согласии со сделанным предположением это эквивалентно тому, что в указанных растворах истинные поверхности относятся между собой как следующий ряд цифр: 1 : 1,9 : 3,8 : 10. Если теперь на основе этих цифр подсчитать изменение η, вызванное развитием поверхности (и соответственным изменением истинной плотности тока) при переходе от одного раствора к другому, то получается кривая, полностью совпадающая с опытной кривой (рис. 2)*. Отсюда следует, что кинетика выделения водо-

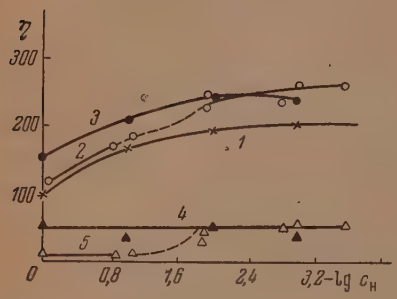


Рис. 1. Зависимость перенапряжения водорода на никеле от pH раствора. Кривая *1* получена в 1N HCl с применением электродов, предварительно поляризовавшихся в 0,001; 0,01; 0,1 и 1,0 N растворах HCl. *2* и *3* — кривые построены по литературным данным. *4* и *5* — кривые отвечают разностям ординат кривых *2* и *1*, и *3* и *1*

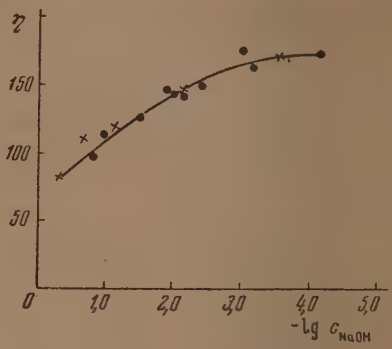


Рис. 2. Зависимость перенапряжения водорода на никеле от концентрации щелочи. ● — отвечают данным, заимствованным из [42]; × — точкам, рассчитанным в предположении изменения поверхности электрода и отсутствия влияния pH на кинетику выделения водорода

рода не зависит от pH раствора и в щелочной области. Весь эффект повышения η можно отнести за счет развития поверхности, которая для крайних точек ($3\cdot10^{-4}$ N KOH) и $5\cdot10^{-1}$ N KOH) отличается всего лишь в 10 раз, что представляется вполне вероятным, даже если учитывать известную стойкость никеля по отношению к щелочам. После внесения поправки на изменение поверхности при переходе от одного раствора щелочи к другому экстраполированный ток обмена J_0, так же как и $\left(\frac{d\eta}{di}\right)_{i\to0}$ оказываются практически не зависящими от концентрации щелочи, а произведение $J_0 = \left(\frac{d\eta}{di}\right)_{i\to0} = 16$ mV, т. е. приблизительно отвечает величине $\frac{RT}{2F}$, следующей из теории замедленной рекомбинации (13 mV). Стехиометрический фактор μ составляет в этом случае $1{,}2 \pm 0{,}5$, что также указывает на замедленность рекомбинации.

Таким образом, опытный материал по η на Pt и Ni подтверждает высказанное ранее предположение о природе процесса катодного выделения водорода на металлах I группы.

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ И ПРИРОДА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА

Ход реакции электровосстановления органических и неорганических веществ зависит от многих факторов. На него оказывают влияние как специфические свойства восстанавливаемых веществ (строение и размеры частиц, характер восстанавливаемых групп, величины дипольных моментов и поляризуемости и т. д.), так и условия проведения реакции (природа электродного материала и среды, температура, плотность тока и т. д.). Здесь, так же как и ранее [1], рассматривается только вопрос о связи ** между реакциями электровосстановления и процессами катодного выделения водорода на разных металлах.

В том случае, когда диффузия не является лимитирующей, скорость процесса электровосстановления определяется скоростью взаимодействия восстанавливаемых

* При расчете в качестве исходной была выбрана точка на опытной кривой, соответствующая концентрации щелочи $3\cdot10^{-4}$ N KOH и $\eta = 172$ mV.

** То обстоятельство, что «вопрос о зависимости скорости электровосстановления от pH требует в каждом случае специального разбора...» [2], не исключает наличия общих закономерностей и необходимости поисков их.

частиц с любым из восстанавливающих агентов: электронами, активированными в двойном электрическом слое ионами водорода, адсорбированными поверхностью металла атомами водорода и водородом в активной форме, например в виде колебательно-возбужденных молекул *.

Возможность образования активных форм водорода при его катодном выделении отмечалась уже давно. Вполне определенно эта мысль была высказана уже Б. С. Якоби. Возникновение активных частиц Ф. Энгельс считал одной из отличительных черт электрохимического процесса. В дальнейшем эта идея использовалась различными авторами и получила особенное развитие в трудах Н.И. Кобозева и его сотрудников**.

В соответствии с различной природой возможных восстанавливающих агентов процесс электровосстановления или, точнее, стадия, определяющая скорость этой реакции, могут быть также различными. Поэтому важно учитывать, в каких случаях и при каких условиях в реакции участвует тот или иной восстанавливающий агент.

Электровосстановление путем прямого перехода электронов возможно, повидимому, на любых катодах и не связано непосредственно с природой перенапряжения водорода на данном металле. Этот процесс наиболее вероятен при восстановлении простых частиц, например при ионной перезарядке, когда присоединение электрона (одного или нескольких) является единственным актом, приводящим к образованию конечных продуктов. При восстановлении более сложных частиц, состав которых изменяется в ходе электродной реакции, присоединение электрона является лишь одним из этапов процесса. Здесь необходимо учитывать и другие возможные пути протекания реакции восстановления, связанные со спецификой перенапряжения водорода на электродном металле.

Для металлов I группы характерным является возможность участия в реакциях гидрирования атомов водорода, адсорбированных поверхностью катода. Она обусловлена замедленностью рекомбинации водородных атомов и увеличением их концентрации под током против величины, соответствующей равновесным условиям. Для металлов II группы эта возможность менее вероятна, так как на их поверхности не удается обнаружить заметных количеств адсорбированных водородных атомов. Здесь характерна возможность участия в реакциях электровосстановления ионов водорода, находящихся в двойном слое***. Это следует из того, что ионы водорода активируются в процессе разряда и частично освобождаются от связывающей их гидратной оболочки. Смещение потенциала на величину ηF эквивалентно уменьшению энергии гидратации иона водорода на η. Акту разряда предшествует ослабление связи между протоном и молекулами воды; протон, перемещаясь по направлению к электроду, приобретает дополнительную энергию, что еще более повышает его реакционную способность по сравнению с ионами водорода в глубине раствора****. Для металлов I группы эта возможность мало вероятна, так как, вследствие значительной теплоты адсорбции водорода и, соответственно, малой энергии активации разряда и низкого η, разряду подвергаются практически полностью гидратированные и поэтому инактивные ионы водорода.

Таким образом, для каждой из двух групп металлов имеются, по крайней мере, две возможности для протекания процесса электровосстановления. На металлах I группы

---

* Так как в процессе восстановления участвуют обычно лишь те восстанавливаемые частицы, которые находятся на поверхности электрода (в адсорбированном или ином состоянии), то замечание П. Д. Луковцева [2] о том, что «... возбужденные молекулы должны потерять свою энергию при первом же столкновении с молекулами растворителя» теряет всякий смысл. Колебательно-возбужденным молекулам вовсе нет необходимости совершать окольный «макроскопический» путь для встречи с восстанавливаемыми частицами, сидящими на той же поверхности металла, где образуется активная форма водорода. Кроме того, очевидно, что при макроскопическом расстоянии между восстанавливаемыми частицами и электродом невозможно восстановление и по электронному механизму, поскольку электронный переход ограничен весьма малым радиусом действия.

** Утверждение П. Д. Луковцева «Это представление о механизме электровосстановления, получившее наиболее яркое выражение у Ферстера, который рассматривал водород как единственный носитель восстанавливаемого действия, к настоящему времени устарело», является неверным. В статье [1] водород не рассматривался как единственный восстанавливающий агент, и учитывалась возможность восстановления путем присоединения электронов. Его замечание игнорирует другие работы, в которых дано более широкое освещение роли водорода. То обстоятельство, что по этому вопросу крайняя точка зрения была высказана известным электрохимиком Ферстером, не может служить, как мне кажется, доводом против ее справедливости.

*** Предположение о возможности восстановления за счет ионов водорода, активизированных в двойном слое, было высказано также и другими авторами [43].

**** Незначительным понижением и повышением энергии иона водорода при переходе его из раствора в двойной слой (зависящими от величины и знака ζ-потенциала) можно пренебречь по сравнению с указанными эффектами. П. Д. Луковцев [2] не принимает во внимание изменения энергии иона в процессе разряда и не учитывает двух возможных знаков ζ-потенциала; это приводит его к ошибочному заключению о более низком энергетическом уровне иона водорода в двойном слое по сравнению с ионом в растворе.

стадиями, определяющими скорость всей реакции катодного восстановления, могут быть присоединение или электрона или адсорбированного атома водорода, на металлах II группы — присоединение или электрона, или иона водорода. Восстанавливаемая частица здесь играет как бы роль мостика, облегчающего объединение электрона и иона водорода. Можно ожидать поэтому, что разряд ионов водорода при наличии деполяризатора будет совершаться не на свободной поверхности металла, а преимущественно на адсорбированных частицах восстанавливаемого вещества. Известные сведения об истинном механизме процесса катодного восстановления можно надеяться получить, исследуя зависимость его скорости от pH.

Ниже приводятся уравнения для трех рассмотренных путей протекания реакции электровосстановления. При их выводе предполагалось, что ток (i) распределяется между двумя частными реакциями — выделением водорода (i_1) и восстановлением органического или неорганического вещества (i_2) и что поверхностные концентрации реагирующих веществ пропорциональны объемным.

1. Электронный механизм электровосстановления

Для случая восстановления электронами частные токи могут быть заданы следующими выражениями*:

$$i_1 = k_1 c_{\mathrm{H}^\cdot} e^{-\alpha_1 F\varepsilon/RT} \quad \text{и} \quad i_2 = k_2 c_{\mathrm{R}} e^{-\alpha_2 F\varepsilon/RT}. \tag{6}$$

Общий ток равен

$$i = i_1 + i_2 = k_1 c_{\mathrm{H}^\cdot} e^{-\alpha_1 F\varepsilon/RT} + k_2 c_{\mathrm{R}} e^{-\alpha_2 F\varepsilon/RT} \tag{7}$$

или

$$i = k_1 c_{\mathrm{H}^\cdot} e^{-\alpha_1 F\varepsilon/RT}\left(1 + \frac{k_2 c_{\mathrm{R}}}{k_1 c_{\mathrm{H}^\cdot}} e^{(\alpha_1-\alpha_2) F\varepsilon/RT}\right), \tag{8}$$

а потенциал катода

$$\varepsilon = \mathrm{const}_1''' - \frac{RT}{\alpha_1 F}\ln i + \frac{RT}{\alpha_1 F}\ln c_{\mathrm{H}^\cdot} + \frac{RT}{\alpha_1 F}\ln\left(1 + \frac{k_2 c_{\mathrm{R}}}{k_1 c_{\mathrm{H}^\cdot}} e^{(\alpha_1-\alpha_2) F\varepsilon/RT}\right). \tag{9}$$

Если весь или большая доля тока идет на восстановление, то уравнение (9) упрощается:

$$\varepsilon = \mathrm{const}_1 - \frac{RT}{\alpha_2 F}\ln\frac{i}{c_{\mathrm{R}}}. \tag{10}$$

При заданном содержании восстанавливаемого вещества перенапряжение можно представить как следующую функцию от концентрации водородных ионов**:

$$\eta = \mathrm{const}_1' + \frac{RT}{\alpha_2 F}\ln\frac{i}{c_{\mathrm{R}}} + \frac{RT}{F}\ln c_{\mathrm{H}^\cdot}. \tag{11}$$

На практике важной величиной является так называемая деполяризация, т. е. изменение (обычно снижение) потенциала при переходе от реакции выделения водорода к реакции восстановления ($\Delta\varepsilon$). При сделанных выше допущениях можно получить следующее уравнение для деполяризации:

$$\Delta\varepsilon = \mathrm{const}_1'' + \frac{RT}{\alpha_2 F}\ln c_{\mathrm{R}} + \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right)\ln i - \frac{RT}{\alpha_1 F}\ln c_{\mathrm{H}^\cdot}. \tag{12}$$

---

* Выражение для i и уравнения (6) и (7) будут иными, если скорость выделения водорода определяется не разрядом ионов водорода, а рекомбинацией его атомов.

** Так как для большинства органических и многих неорганических окислительно-восстановительных реакций равновесный потенциал зависит линейно от pH раствора с коэффициентом наклона, равным b_0.

Следовательно, при электронном механизме соответствующий реакции восстановления потенциал (если она протекает с высоким выходом по току) не зависит от pH. Сопровождающая эту реакцию поляризация возрастает с увеличением концентрации водородных ионов, а деполяризация становится менее заметной. Из уравнений (6) и (7) следует, кроме того, что доля тока, идущая на реакцию электровосстановления, должна уменьшаться с ростом концентрации водородных ионов.

2. Электровосстановление за счет ионов водорода

В этом случае частные токи можно выразить следующими уравнениями:

$$i_1 = k_1 c_{H^+} e^{-\alpha_1 F\varepsilon/RT} \text{ и } i_2 = k_2 c_R e_{H^+} e^{-\alpha_2 E\varepsilon/RT}. \tag{13}$$

При допущении преимущественного протекания реакции восстановления из (13) получаются следующие уравнения:

$$\varepsilon = \text{const}_2 - \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln \frac{i}{c_R} + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln c_{H^+}, \tag{14}$$

$$\eta = \text{const}_2' + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln \frac{i}{c_R} - \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{\alpha_1} - 1\right) \ln c_{H^+}. \tag{15}$$

$$\Delta\varepsilon = \text{const}_2'' + \frac{RT}{\alpha^2 F} \ln c_R + \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right) \ln i + \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{\alpha_2} - \frac{1}{\alpha_1}\right) \ln C_{H^+}. \tag{16}$$

Так как во многих случаях $\alpha_1 \approx \alpha_2$, то

$$\Delta\varepsilon = \text{const}_2'' + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln c_R. \tag{17}$$

Следовательно, когда скорость электровосстановления определяется скоростью присоединения иона водорода к восстанавливаемой частице, потенциал электрода зависит от концентрации водородных ионов в той же степени, что и от плотности тока. Поляризация также является функцией pH, в то время как деполяризация практически не изменяется с концентрацией водородных ионов. Распределение тока между двумя возможными реакциями (выделение водорода и электровосстановление) и выход по току продукта восстановления зависят от pH раствора лишь постольку, поскольку α_1 отличается от α_2, т. е. обычно в очень малой степени.

3. Электровосстановление за счет адсорбированных атомов водорода

Для металлов, на которых рекомбинация протекает медленно, и где в качестве восстанавливающего агента выступают адсорбированные атомы водорода, необходимо считаться в общем случае с тем, что объемные и поверхностные концентрации атомарного водорода не совпадают. В связи с этим в уравнения для частных токов вводится фактор β $(0 < \beta < 1)$:

$$i_1 = k_1 c_H^{2\beta} \text{ и } i_2 = k_2 c_R c_H^{2\beta}. \tag{18}$$

Из (18) и выражения для равновесного потенциала водородного электрода можно получить следующее уравнение для потенциала:

$$\varepsilon = \text{const}_3''' + \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} - \frac{RT}{2\beta F} \ln \frac{i}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_R} \tag{19}$$

или если $\frac{k_2}{k_1} c_R \gg 1$, т. е. если весь водород расходуется на восстановление

$$\varepsilon = \text{const}_3 + \frac{RT}{F} \ln c_H - \frac{RT}{2\beta F} \ln \frac{i}{c_R}, \tag{20}$$

$$\eta = \text{const}_3' + \frac{RT}{2\beta F} \ln \frac{i}{c_R}, \tag{21}$$

$$\Delta\varepsilon = \text{const}_3'' + \frac{RT}{2\beta F} \ln c_R. \tag{22}$$

В этом случае потенциал электрода под током должен изменяться с pH по тому же закону, что и для равновесного потенциала водородного электрода. Поляризация, деполяризация, выход по току органического вещества и скорость реакции электровосстановления (при заданной поляризации) не должны зависеть от концентрации водородных ионов *.

Таким образом, характер зависимости скорости реакции электровосстановления (и соответствующего ей потенциала электрода) от pH должен быть тесно связан с природой катодного выделения водорода на данном металле**. Экспериментальное исследование этой зависимости может дать необходимый материал для выяснения природы гидрирующего агента в каждом конкретном случае.

Кроме непосредственного влияния изменения pH на кинетику электровосстановления, в известных случаях можно ожидать его влияния на электродную реакцию вследствие смещения диссоциационного таутомерного или гидратационного равновесия восстанавливаемых частиц [44, 45]. При определенных условиях кинетика электровосстановления определяется скоростью образования недиссоциированных частиц из анионов кислоты и ионов водорода, которая тоже зависит от pH. Все эти возможные пути необходимо, конечно, учитывать при обсуждении природы реакции электровосстановления ***.

Различие в природе восстаналивающих агентов на металлах с разным механизмом перенапряжения водорода является одной из возможных причин часто наблюдающегося избирательного восстановления органических веществ.

В настоящее время уже имеются опытные данные, подтверждающие сформулированные выше положения о связи между механизмом перенапряжения водорода и природой частиц, непосредственно осуществляющих протекание реакций электровосстановления. Так, рядом исследователей [46, 47] было показано, что восстановление кислорода на катодах из ртути и серебра протекает по электронному механизму. Об этом свидетельствует, в частности, независимость скорости реакции при постоянном потенциале от концентрации водородных ионов. На ртутных катодах восстановление нитробензола и ацетона совершается за счет ионов водорода, активированных в двойном слое [28, 29, 48]. Это следует прежде всего из зависимости потенциала и поляризации от pH, соответствующей той, которая дается уравнениями (14) — (17). В то же время на катодах I группы восстановление нитробензола и кислорода протекает за счет реакции с адсорбированным атомарным водородом, а ацетон в этом случае вообще не восстанавливается [28, 29, 48, 49]. То, что нитробензол восстанавливается именно адсорбированными атомами водорода, следует из величины b_k и характера зависимости потенциала и поляризации от pH, отвечающего уравнениям

---

* П. Д. Луковцев справедливо обращает внимание на неточность, допущенную на стр. 1690 [1], где следовало бы добавить, что речь идет о скорости реакции при постоянной поляризации. Нужно отметить, что в выводе П. Д. Луковцева: «3. Утверждение Л. И. Антропова о том, что в случае участия адсорбированных атомов водорода в определяющей стадии скорость реакции электровосстановления не должна зависеть от pH — неверно» допущена подобная же неточность; в нем следовало бы добавить, что речь идет о скорости реакции при постоянном потенциале. Однако основным пороком этого вывода П. Д. Луковцева, ради доказательства которого он даже выводит уравнения, уже использовавшиеся в наших работах, является то, что в нем опровергаются утверждения, хотя и приписанные мне, но ничего общего с моими взглядами не имеющие. В этом нетрудно убедиться, просмотрев обсуждение опытных данных по электровосстановлению нитробензола на Pt- и Hg-катодах [23].

** Отсюда вытекает ошибочность общего замечания П. Д. Луковцева о том, что «Данные по электровосстановлению органических веществ могут иметь непосредственное отношение к вопросу о механизме выделения водорода только в том случае, когда первичной стадией процесса восстановления является выделение водорода в каком-либо активном состоянии».

*** П. Д. Луковцевым отмечен лишь первый из указанных эффектов (смещение диссоциационного равновесия), необходимость и способ учета которого настолько ясны, что вряд ли есть надобность в каких-либо общих замечаниях по этому поводу.

(19 ÷ (22). Кроме того, указанный механизм восстановления подтверждается данными опытов по измерению деполяризационного эффекта при различных условиях.

Заключение об участии адсорбированных атомов водорода в электровосстановлении кислорода на Pt и Pd было сделано на основании величины наклона b_k (равной 0,05 ÷ 0,06) и независимости перенапряжения от pH. Этот же механизм восстановления на металлах I группы подтверждается и некоторыми другими исследованиями [50—52].

Таким образом, данные опытов по электровосстановлению органических и неорганических веществ указывают на существование тесной связи между механизмом катодного восстановления и природой перенапряжения при выделении водорода.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА

Известно, что металлы в зависимости от величины поляризации и характера катодных осадков, образующихся в процессе электролиза растворов простых солей, могут быть разбиты на две группы [53].

К одной группе относятся Fe, Ni и Co. Их катодное выделение сопровождается высокой поляризацией и приводит к мелкокристаллическим осадкам, обладающим значительными внутренними напряжениями.

Большинство других металлов — Cu, Zn, Cd, Pb и Ag — выделяется при потенциалах, не очень далеких от равновесных. Их электролитические осадки отличаются более грубой структурой и почти полным отсутствием внутренних напряжений. Эти металлы образуют другую группу.

Каждую из указанных групп можно, в свою очередь, разбить на две подгруппы [54]. Так, Fe и Ni образуют подгруппу Ia, а Co, выделяющийся с более низкой поляризацией,— подгруппу Iб. Zn и Cu следует отнести к подгруппе IIa, а Cd, Pb и Ag (поляризация при выделении которых близка к нулю) — к подгруппе IIб.

Вряд ли различное поведение металлов при электрокристаллизации можно непосредственно связать [54] с энергиями гидратации их ионов и прочностью соответствующих решеток. Это вытекает из табл. 2, где приведены значения энергий гидратации [55] (H), работ удаления ионов из кристаллической решетки * (Y), а также разности $Y - H$.

Таблица 2

Энергия ккал/г-ион \ Ион	Fe^{++}	Co^{++}	Ni^{++}	Cu^{++}	Zu^{++}	Ag^{+}	Cd^{++}	Pb^{++}
H	467	470	485	403	528	109	476	355
Y	430	409	472	535	460	131	432	371
$Y - H$	— 37	— 61	— 13	132	— 67	22	— 44	16

Из табл. 2 следует, например, что H, Y, и $Y - H$ оказываются почти одинаковыми для Fe и Cd, т. е. для металлов, весьма различных как по величине поляризации, так и по структуре катодных осадков. В связи с этим представляется наиболее правильным искать объяснения причин различного поведения металлов при электрокристаллизации в конкретных условиях протекания самого процесса.

Прежде всего нельзя не обратить внимания на то обстоятельство, что распределение металлов между двумя группами, основанное на особенностях их электроосаждения, совпадает с их распределением на две группы по величине и природе перенапряжения водорода. Маловероятно, чтобы это совпадение было случайным и естественно поэтому искать связи между процессами электрокристаллизации металлов и процессами катодного выделения водорода, тем более что влияние водорода на электроосаждение металлов железной группы отмечалось многими исследователями [56—59].

Так как для металлов I группы стадия рекомбинации протекает медленно и определяет, повидимому, скорость всего процесса выделения водорода, то на поверхности этих металлов в ходе электрокристаллизации всегда присутствует избыточный адсорбированный водород. Последний, не имея возможности беспрепятственно удаляться в виде молекул, внедряется в осадки металлов, частично образуя твердые растворы [60, 61]. Присутствие водорода на поверхности растущего осадка приводит к повышению энергии активации разряда металлических ионов, выделяющихся на чуже-

* Значения Y рассчитаны по табличным термохимическим данным.

родной поверхности. Это находит свое отражение в высокой химической поляризации, присущей металлам железной группы. Разряд на чужеродной поверхности и избыточная энергия, которой должны обладать при этом высаживающиеся ионы, приводят к созданию неустойчивой кристаллической решетки, с параметрами, отличающимися от нормальных. Последующий переход к более устойчивой решетке сопровождается сжатием осадка, характерным для Fe, Ni и Co.

Напротив, на Zn, Cd, Pb и других металлах II группы рекомбинация протекает со значительной скоростью, и поверхность их осадков оказывается свободной от адсорбированного водорода. Его тормозящее действие здесь не может проявляться, и поляризация при выделении этих металлов должна быть низкой. Параметры кристаллической решетки в этих условиях не должны заметно отличаться от нормальных, что исключает возникновение внутренних напряжений.

Эти же представления позволяют истолковать некоторые более частные закономерности, установленные при изучении электрокристаллизации металлов. Найдено [62—64], например, что при наложении переменного тока наблюдается снижение поляризации, увеличение размеров отдельных зерен, сокращение пористости и уменьшение внутренних напряжений, присущих электролитическим осадкам металлов железной группы. Для металлов, выделение которых сопровождается низкой поляризацией, действие переменного тока проявляется в меньшей степени. Эти эффекты становятся достаточно заметными лишь в тех случаях, когда напряжение или сила переменного тока оказываются не меньшими, чем у постоянного.

Явления, наблюдающиеся при наложении переменного тока, могут быть отнесены за счет более или менее полного освобождения растущего осадка от водорода, удаляющегося при каждом анодном толчке. Разряд ионов металла в этом случае происходит на частично очищенной поверхности. Так как снятие водорода возможно лишь при достижении соответствующего потенциала, то эффект переменного тока должен обнаруживаться только в том случае, когда его напряжение достаточно для смещения потенциала электрода в сторону необходимых положительных значений. Подобное же действие могут вызвать периодические изменения направления постоянного тока и кратковременные его выключения [59].

Снижение пористости катодных осадков и уменьшение поляризации при выделении Ni, вызываемые действием ультразвуковых колебаний [65—67], также могут быть поставлены в связь с удалением водорода [31, 67].

Во всех рассмотренных случаях, помимо влияния водорода, необходимо, конечно, считаться с пассивационными явлениями. Легкая пассивируемость металлов железной группы рассматривается иногда как наиболее вероятная причина их высокой катодной поляризации. Действительно, образование пассивирующей пленки на поверхности растущего осадка приводит качественно к тому же результату, что и экранирование ее адсорбированным водородом. Здесь разряд ионов металла будет также проходить на чужеродной поверхности и требовать повышенной энергии активации. Необходимо, однако, отметить, что пассивация катода, играющая, без сомнения, важную роль при электролитическом осаждении Fe, Ni и Co, проявляется не в меньшей степени и при катодном выделении других металлов, например Pb и Ag, и не может поэтому быть причиной особого положения металлов железной группы.

Наряду с тормозящим влиянием водорода и пассиваторов, при электрокристаллизации могут иметь место и явления, приводящие к облегчению разряда ионов металла и к снижению поляризации. Подобные явления уже были констатированы [16, 17] при изучении процесса выделения водорода на металлах, нулевые точки которых лежат в области потенциалов, отвечающих катодному образованию водорода. Было установлено, что при переходе через нулевую точку наблюдается резкое изменение η, которое на положительно заряженной поверхности катода оказывается на несколько десятых вольта ниже по сравнению с отрицательно заряженной. Причину этого можно видеть в адсорбции анионов, образующих поверхностную сетку, отрицательный заряд которой облегчает разряд положительно заряженных гидроксониевых ионов.

Оценку возможности проявления активационного эффекта в условиях электрокристаллизации можно провести при помощи сопоставления нулевых точек ($\varepsilon_{q=0}$) металлов, их равновесных потенциалов (ε^0) и потенциалов под током (ε_i). Все эти данные приведены в табл. 3; в ней указаны также разности $\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon^0 - \varepsilon_{q=0}$ и $\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_i - \varepsilon_{q=0}$, которые определяют знак и, с известным приближением, величину заряда поверхности металла в равновесном состоянии ($\Delta\varepsilon_1$) и при прохождении тока ($\Delta\varepsilon_2$).

Из табл. 3 следует, что в условиях электрокристаллизации знак заряда, поверхность металла обычно не меняется (исключение составляет, повидимому, Co) и совпадает со знаком заряда, присущим металлу, находящемуся в равновесии с собственными ионами. При этом Fe, Ni, Zn и, вероятно, Cu оказываются заряженными отрицательно по отношению к раствору, а Cd, Pb, Ag и, возможно, Co — положительно. Создания анионной активирующей сетки и связанного с нею облегчения разряда можно ожидать поэтому только для Cd, Pb, Ag и Co.

Учет эффектов активирования и торможения позволяет дать естественное истолкование распределению металлов между четырьмя подгруппами.

Таблица 3

ε \ Me	Fe	Co	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb	Ag
ε^0	−0,41	−0,27	−0,28	−0,76	+0,34	−0,40	−0,13	+0,80
$\varepsilon_{q=0}$	+0,05*	−0,5*	+0,29*	−0,63 [70—71]	+0,49*	−0,90]72[	−0,69	+0,05
$\varepsilon_{i=1 А/дм^2}$	−0,85	−0,52	−0,72	−0,82	+0,26	−0,42	−0,15	+0,78
$\Delta\varepsilon_1$	−0,46	+0,23	−0,57	−0,13	−0,15	+0,5	+0,56	+0,75
$\Delta\varepsilon_2$	−0,82	−0,02	−0,99	−0,19	−0,23	+0,48	+0,54	+0,74

* Как было недавно показано [68], между нулевыми точками и работами выхода φ существует соотношение:

$$\varepsilon_{q=0} = -4{,}25 + 0{,}86\,\varphi,$$

позволяющее рассчитывать значения потенциалов нулевых зарядов. При помощи подобного уравнения [69] определены приведенные в таблице нулевые точки Fe, Co, Ni и Cu.

Высокая поляризация при выделении Fe и Ni (группа Ia) обуславливается с этой точки зрения тем, что здесь проявляется лишь тормозящий эффект. Более низкая поляризация, отличающая Co (подгруппа Iб) от других металлов железной группы, связана с тем, что здесь наряду с тормозящим эффектом происходит и активирование разряда благодаря созданию анионной сетки. Осаждение Zn и, вероятно, Cu (подгруппа Ia) протекает, повидимому, при условиях, когда отсутствуют оба эффекта. Ничтожно малая поляризация, сопровождающая выделение Cd, Pb и Ag (группа IIб) становится понятной, если учесть, что для этих металлов отсутствует тормозящий эффект, а эффект анионной активации должен быть особенно заметным благодаря весьма положительному заряду поверхности.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА

При исследовании зависимости η от pH необходимо считаться с неодинаковым состоянием поверхности, на которой происходит выделение водорода из растворов различного состава. Изменение состояния поверхности, в частности изменение степени развития (растравливание) ее при переходе от одного раствора к другому, появляется при предварительной обработке электрода как результат различной скорости растворения металла.

При коррозионных исследованиях, например при рассмотрении влияния pH на процесс коррозии, изучению подвергается именно зависимость скорости растворения металла от концентрации водородных ионов, что до известной степени устраняет это затруднение.

Как было недавно показано [73], зависимость скорости коррозии от pH может быть выражена уравнениями:

$$\lg j = \lg j_0 - \frac{b_0}{b_а + b_к}\,\mathrm{pH} = \lg j_0 - \gamma_{I}\mathrm{pH}, \tag{23}$$

$$\lg j = \lg j_0 - \frac{b_к}{b_а + b_к}\,\mathrm{pH} = \lg j_0 - \gamma_{II}\,\mathrm{pH}, \tag{24}$$

в которых j_0 и j — скорость коррозии (в единицах силы тока) при pH = 0 и при данном ее значении, $b_0 = \frac{RT}{F}\ln 10$, $b_а$ и $b_к$ — наклоны полулогарифмических прямых соответственно для анодного растворения корродирующего металла и катодного выделения водорода.

При этом уравнение (23) соответствует тому случаю, когда лимитирующей стадией при выделении водорода является рекомбинация, а уравнение (24) выводится в предположении замедленности разряда. Так как $b_0 \neq b_к$ (причем обычно $b_к > b_0$), то сопоставление наклона опытных прямых $\lg j$ — pH с γ_I и γ_{II}, рассчитанными по уравнениям (23) и (24), может служить одним из критериев для суждения о природе перенапряжения водорода.

В цитированной статье [73] было показано, что для Fe* и Ni $\gamma_{оп}$ примерно в два раза меньше, чем γ_{II}, и почти совпадает с γ_I, а для Zn, $\gamma_{оп}$ почти в три раза больше, чем γ_I, и близка к γ_{II}. Очевидно, что это, в согласии с другими опытными данными, говорит о различной природе перенапряжения водорода на Fe и Ni, с одной стороны (замедленность рекомбинации), и на Zn — с другой (замедленность разряда).

ВЫВОДЫ

1. Протекание многих электрохимических процессов (реакции электровосстановления, процессы электрокристаллизации и коррозии металлов и т. д.) должно находиться в связи не только с величиной перенапряжения водорода, но и с его природой.

2. Большинство металлов может быть распределено между двумя группами, различающимися по природе перенапряжения. На металлах I группы (Fe, Co, Ni, Pt и др.) перенапряжение обусловлено замедленностью рекомбинации водородных атомов, на металлах II группы (Hg, Pb, Zn, Cd и др.) — замедленностью разряда водородных ионов.

3. Определенные заключения о природе перенапряжения можно получить при использовании ряда критериев. В случае Pt- и Ni-катодов применение их приводит к заключению о замедленном протекании рекомбинации.

4. Специальные опыты и расчеты показывают, что изменение перенапряжения водорода с pH, наблюдающееся в случае Ni-катодов, может быть отнесено не за счет прямого влияния концентрации водородных ионов на кинетику их разряда, а за счет изменения состояния поверхности металла при переходе от одного раствора к другому.

5. Электровосстановление может протекать по-разному на катодах I и II групп. На металлах I группы скорость реакции электровосстановления может определяться либо присоединением электронов, либо присоединением адсорбированных атомов водорода. На металлах II группы скорость реакции электровосстановления может определяться присоединением либо электронов, либо ионов водорода, активируемых в двойном слое в процессе разряда.

6. О механизме реакций электровосстановления и о природе восстанавливающих частиц можно судить путем исследования влияния pH на кинетику восстановления. Изученные с этой точки зрения реакции восстановления кислорода и некоторых органических веществ подтверждают предположения об особенностях восстановления на катодах I и II групп.

7. Величина поляризации и структура металлических осадков находятся в тесной, связи с природой перенапряжения водорода и положением нулевой точки металла, определяющих возможность появления тормозящих и активирующих эффектов. При выделении Fe и Ni имеется возможность проявления только тормозящего эффекта, что обуславливает высокую поляризацию. При осаждении Cd, Pb и Ag не наблюдается тормозящего эффекта; их выделение облегчается активирующим действием поверхностной анионной сетки и поляризация близка к нулю.

8. Распределение металлов между двумя группами находит свое отражение и в коррозионных процессах, появляясь, в частности, в различной степени изменения скорости их растворения при изменении pH раствора.

Новочеркасский политехнический институт им. Серго Орджоникидзе

Поступила 18.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 26, 1668, 1952.
2. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 27, 1245, 1953.
3. Л. И. Антропов, Труды Ереванск. политех. ин-та, 2, 71, 1946.
4. Л. И. Антропов, Труды II Всесоюзной конференции по электрохимии, Киев, 1949, стр. 138.
5. G. Horiuti, J. Okamoto, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 28, 231, 1936.
6. L. Hammet, Tr. Farad. Soc. 29, 770, 1933.
7. М. А. Лошкарев, О. А. Есин, Журн. физ. химии, 11, 410, 1938.

---

* В неучтенной ранее работе [74] найдена следующая зависимость скорости коррозии (P) от средней активности ($a_{\pm}$) серной кислоты: $p = ka_{\pm}^{0,66}$ или $\lg p = \lg k + 0{,}66 \lg a_{\pm}$. Величина наклона в этом уравнении находится в хорошем согласии с γ_I, рассчитанным в предположении замедленности рекомбинации при учете различия между средней активностью кислоты и соответствующим ей значением pH.

8. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 21, 589, 1947.
9. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 10, 568, 1937.
10. J. O. M. Bockris, Zs. Elektrochem., 55, 105, 1951.
11. Н. И. Кобозев и сотр., Журн. физ. химии, 6, 308, 1935; 7, 645, 1936; 13, 326, 1939; 20, 653, 1946.
12. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., 164, 121, 1933.
13. J. O. M. Bockris, Journ. Electrochem. Soc., 99, 3660, 1952.
14. G. Okamoto, J. Horiuti, K. Hirota, Sc. Pap. Inst. Phys. chem. Res. Tokyo, 29, 223, 1936.
15. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 256, 1941.
16. Я. М. Колотыркин, А. А. Медведева, Журн. физ. химии, 25, 1355, 1951.
17. Я. М. Колотыркин, А. А. Медведева, Журн. физ. химии, 27, 1344, 1953.
18. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948.
19. М. И. Темкин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 243.
20. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.
21. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951.
22. С. В. Горбачев, Е. П. Старостенко, Журн. физ. химии, 26, 624, 802, 1952.
23. С. В. Горбачев, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 243.
24. L. Hammet, Journ. Amer. Chem. Soc., 46, 7, 1924.
25. C. Knorr, Zs. Elektroch, 42, 669, 1936.
26. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
27. J. O. M. Bockris, A. Arram, Trans. Farad. Soc., 48, 145, 1952.
28. Л. И. Антропов, Н. Т. Ваграмян, Журн. физ. химии, 25, 409, 1951.
29. Н. Т. Ваграмян, А. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 419, 1951.
30. S. Schuldiner, Journ. Electrochem. Soc., 99, 488, 1952.
31. O. Jeager, T. Oey, F. Hovorka, Journ. Phys. Chem. 57, 268, 1953.
32. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 886, 1940.
33. В. Л. Хейфец, Н. Е. Полякова, Журн. физ. химии, 23, 801, 1949.
34. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 916, 1940.
35. J. O. M. Bockris, 20, 614, 1952.
36. J. O. M. Bockris, E. Potter, J. Electrochem. Soc., 99, 169, 1952.
37. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 13, 917, 1939.
38. А. Э. Легран, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 14, 211, 1940.
39. G. Okamoto, Journ. Fac. Sc. Hokkaido Univ. (3), 2, 115, 1937.
40. J. Horiuti, G. Okamoto, Bull. Chem. Japan, 13, 216, 1938.
41. М. А. Лошкарев, А. М. Озеров, Журн. прикл. химии, 24, 597, 1951.
42. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 21, 599, 1947.
43. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951.
44. М. Б. Нейман, М. И. Гербер, Журн. аналит, химии, 2, 135, 1947.
45. С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН, 82, 93, 1952.
46. В. С. Багоцкий, Л. Д. Мотов, ДАН, 71, 501 1950.
47. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 26, 216, 1952.
48. А. С. Оганесян, Диссертация, Ереван, 1950.
49. Т. Н. Белина, Диссертация, Москва, 1953.
50. Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, Журн. физ. химии, 26, 364, 1952.
51. Н. Г. Пермитинова, А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, 26, 956, 1952.
52. А. И. Шлыгин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322.
53. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностении, т. I, Металлургиздат, 1953.
54. М. Фольмер, Журн. физ. химии, 5, 319, 1934.
55. А. Ф. Капустинский, С. И. Даркин, Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, 27, 433, 1953.
56. Г. С. Воздвиженский, Журн. прикл. химии, 20, 818, 1255, 1947; 21, 1948.
57. М. И. Полукаров. Журн. прикл. химии, 21, 611, 1948.
58. Ж. Биллитер, Основы гальванотехники, ОНТИ, 1937.
59. А. В. Рыкова, статьи в Сборнике «Исследование коррозии металлов под напряжением» Машгиз, 1953, стр. 47, 85.
60. Ю. В. Баймаков, Л. М. Евланников, Журн. физ. химии, 25, 483, 1951.
61. Ю. В. Баймаков, М. И. Замоторин, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 125.
62. Г. Т. Бахвалов, Труды II конференции по теоретич. и прикл. электрохимии, Киев, 1949, стр. 200.

63. А. Т. Ваграмян, А. А. Сутягина, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 410, 1952.
64. V. Marchese, Journ. Electrochem. Soc., 99, 38, 1952.
65. F. Müller, H. Küss, Helv. Chim. Acta, 33, 217, 1950.
66. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований, ГИТТЛ, 1952.
67. С. М. Кочергин, Н. И. Терпиловский, Журн. физ. химии, 27, 394, 1953.
68. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 878, 1953.
69. Л. И. Антропов, Сборник трудов Н. П. И., Промстройиздат, № 26/28, 1954
70. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, Журн. физ. химии, 7, 754, 1936; ДАН, 68, 329, 1949.
71. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 7, 754, 1936; 17, I, 1943; 18, 47, 1944.
72. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 24, 337, 1950.
73. Л. И. Антропов. Журн. физ. химии, 27, 1631, 1953.
74. С. К. Новиков, Уч. зап. пед. ин-та им. В. И. Ленина, 44, 42, 1947.

ПРИРОДА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАНСВЛИЯНИЯ

К. П. Медведев

Закономерность трансвлияния, открытая И. И Черняевым [1] около 26 лет назад, получила всестороннее экспериментальное обоснование и широко используется в настоящее время для синтеза новых комплексных соединений. Закономерность трансвлияния является конкретным приложением теории химического строения А. М. Бутлерова к области комплексных соединений; однако, как показали результаты обсуждения этого вопроса на совещании, состоявшемся в марте 1952 г., физическая сущность эффекта трансвлияния еще не имеет достаточного теоретического обоснования.

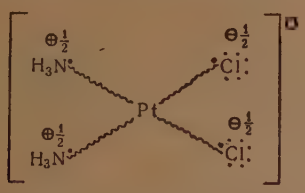
Закономерность трансвлияния формулируется в настоящее время следующим образом: «В комплексных молекулах, имеющих форму квадрата или октаэдра, в центре которого находится центральный атом металла, скорость реакции замещения адденда (в виде атома или молекулы), связанного с центральным атомом, определяется природой заместителя — адденда, занимающего противоположный конец диагонали».

А. А. Гринберг [2] и Б. В. Некрасов [3], независимо друг от друга, выдвинули попытку теоретического обоснования трансвлияния,исходя из поляризационных представлений; однако И. И. Черняев [4] еще в 1936 г. указал на то, что объяснения, основанные на электростатических и поляризационных представлениях, не согласуются с опытными данными. В настоящее время представления, развитые А. А. Гринбергом и Б. В. Некрасовым, как справедливо отмечалось на совещании по закономерности трансвлияния, в значительной степени утратили свою ценность.

Однако следует заметить, что на указанном выше совещании физическая природа закономерности трансвлияния также на была вскрыта до конца, вследствие чего совещание постановило усилить работы в этом направлении с целью получения данных, необходимых для создания общей теории трансвлияния.

Нам представляется, что физическая сущность закономерности трансвлияния может быть выявлена только на основе раскрытия и установления природы химической связи в ковалентных комплексных соединениях.

В нашей работе [5] было показано, что атомы, ионы или молекулы, связанные с центральным атомом, образуют с последним одноэлектронные связи. С этой точки зрения, строение, например, цис-дихлордиамминплатины изображается следующей электронно-структурной формулой, где одноэлектронные связи показаны волнистой линией:



Из приведенной формулы видно, что центральный атом платины образует две одноэлектронные связи Pt〰〰〰N за счет одного из двух свободных электронов атомов азота и две одноэлектронные связи Pt〰〰〰Cl за счет одного из восьми электронов ионов хлора. В результате на атомах азота возникают положительные заряды, равные плюс половине e, а на атомах хлора отрицательные заряды, равные минус половине e. На долю центрального атома будет приходиться электронная плотность, равная 2 e, вследствие чего атом платины будет не заряжен. Положительные и отрицательные заряды на атомах азота и хлора взамино компенсируются, поэтому заряд всего комплекса будет равен нулю.

Представление о природе химической связи в ковалентных комплексных соединениях как об одноэлектронной связи хорошо согласуется с экспериментальными данными, которые указывают на то, что при образовании комплексного соединения с явно выраженной ковалетной связью происходит заполнение электронных уровней иона комплексообразователя таким образом, что он в энергетическом отношении приближается к состоянию свободного газообразного атома металла [6]. Из приведенной выше электронно-структурной формулы цис-дихлордиамминплатины видно, что только образование двухвалентным ионом платины четырех одноэлектронных связей приводит к появлению у последнего электронной плотности, равной 2 e, что и делает его подобным до некоторой степени свободному атому металла.

Представление о природе химической связи в ковалентных комплексных соединениях как об одноэлектронной связи не противоречит принципу Паули, который требует, чтобы на одной орбите * в атоме находилось не более двух электронов, причем эти электроны должны иметь противоположные спины. Исходя из этого принципа, мы должны признать, что два электрона двух аддендов, занимающих противоположные концы диагонали, образуют одноэлектронные связи под углом 180° и что эти электроны занимают в центральном атоме одну орбиту. Соответственно два других адденда, лежащих друг против друга, также образуют одноэлектронные связи под углом 180°, и электроны этих связей занимают в центральном атоме вторую электронную орбиту. Если образуется комплексное соединение октаэдрического типа, то следующие два адденда образуют две одноэлектронные связи, электроны которых занимают третью орбиту центрального атома.

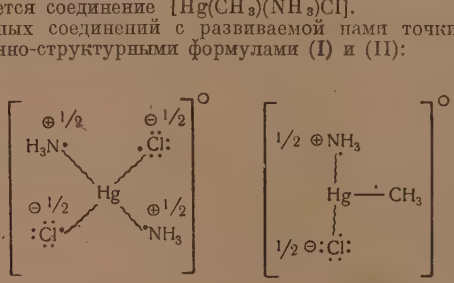
Эти положения и являются, по нашему мнению, исходными и определяющими для выяснения физической сущности эффекта трансвлияния. При этом необходимо выяснить, почему на прочность связи центрального атома с любым заместителем очень мало влияет природа соседних (цис) с этой связью атомов или молекул, в то время как атомы или молекулы, находящиеся в наиболее удаленной части молекулы комплексного соединения (транс) на диагонали квадрата или на оси октаэдра, сильно влияют на химическое поведение комплексной молекулы?

Ответ на этот вопрос состоит в следующем.

Если имеется комплексный ион, например ион $[PtCl_4]^{2\ominus}$, в котором все четыре адденда одинаковы, то все связи Pt~~~~~~~~~~Cl равноценны по энергии, и распределение электронной плотности между атомами платины и хлора одинаково. При взаимодействии с молекулой или ионом, способным заместить атом хлора, например с молекулой NH_3, замещается один из атомов хлора, безразлично какой. Внедрение в ион $[PtCl_4]^{2\ominus}$ атома или молекулы, отличных по своей химической природе от атома хлора и, следовательно, способных образовать с центральным атомом одноэлектронную связь, отличающуюся по энергии от связи Pt~~~~~~~~~~Cl, нарушает симметричное распределение электронной плотности в молекуле, и связи перестают быть равноценными. При этом влияние вступившего заместителя скажется в первую очередь именно на противоположном заместителе, поскольку электроны двух противолежащих заместителей (транс), образующие одноэлектронные связи, занимают в центральном атоме одну и ту же электронную орбиту.

Рассмотрим с этой точки зрения явление трансвлияния более подробно. Пусть в трансположении находятся два заместителя x и y, связанные с центральным атомом одноэлектронными связями, причем связь Pt~~~~~~~~~~y более прочна, чем связь Pt~~~~~~~~~~x. Это означает, что между атомом платины и атомом y существует бо́льшая электронная плотность, чем между атомом платины и атомом x. Другими словами, если электрон одноэлектронной связи Pt~~~~~~~~~~y больше будет притянут атомом платины, чем электрон одноэлектронной связи Pt~~~~~~~~~~x, то первая связь больше приблизится к обычной двухэлектронной связи Pt — y. Так как согласно принципу Паули на одной орбите не может находиться более двух электронов, имеющих противоположные спины, то следует ожидать, что такое смещение электрона в связи Pt~~~~~~~~~~y к атому платины вызовет отталкивание электрона одноэлектронной связи Pt~~~~~~~~~~x, и последний будет больше смещен к атому x. Связь атома Pt с атомом x вследствие этого сильно ослабится. При превращении одноэлектронной связи Pt~~~~~~~~~~y в двухэлектронную связь Pt—y одноэлектронная связь Pt~~~~~~~~~~x совсем исчезнет, а атом x будет вытеснен из внутренней сферы комплекса. Последнее положение очень хорошо можно проиллюстрировать на примере ковалентных комплексных соединений двухвалентной ртути. Так, при замещении в аммиакатах галогенидов ртути, например в $[Hg(NH_3)_2Cl_2]$, одного из атомов галоида метильной группой образуется соединение $[Hg(CH_3)(NH_3)Cl]$.

Строение указанных соединений с развиваемой нами точки зрения выразится следующими электронно-структурными формулами (I) и (II):



* Здесь и в дальнейшем термин «орбита» понимается нами не в смысле боровской орбиты электрона, а в смысле «ячейки», характеризуемой определенными значениями квантовых чисел n, l и m, в которой может находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами.

В соединении (I) атом ртути проявляет координационное число, равное четырем, вследствие того, что центральный атом образует с присоединенными молекулами аммиака и ионами хлора четыре одноэлектронные связи. Во втором соединении между атомом ртути и группой CH_3 образуется обычная двухэлектронная ковалентная связь, пара электронов которой занимает одну электронную орбиту в атоме ртути. На оставшейся второй электронной орбите атома ртути могут разместиться только два электрона, что может привести к образованию одной двухэлектронной или двух одноэлектронных связей. В данном случае образуются две одноэлектронные связи между центральным атомом, молекулой аммиака и ионом хлора, что приводит к координационному числу центрального атома, равному трем.

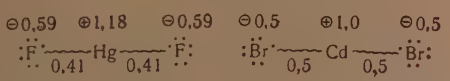
Для объяснения механизма возникновения эффекта трансвлияния можно, по нашему мнению, воспользоваться данными К. Б. Яцимирского [7,8], который сделал интересную попытку оценить количественно «долю» ковалентной связи в некоторых простых соединениях галогенидов, цианидов, нитратов и др. Этот автор для расчета доли ковалентной связи (b) нашел полуэмпирическую зависимость: $b = 0{,}5 + 0{,}002\ (W_c - W_i)$ где W_c — энергия ковалентной формы соединения, а W_i — энергия ионной формы соединения. Ниже в табл. 1 приведены значения b, найденные К. Б. Яцимирским для галогенидов ртути и кадмия.

Таблица 1

Значения доли ковалентной связи для галогенидов ртути и кадмия

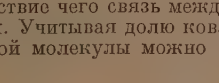
Соль	Значение b	Соль	Значение b
HgF_2	0,41	CdF_2	0,27
$HgCl_2$	0,60	$CdCl_2$	0,46
$HgBr_2$	0,64	$CdBr_2$	0,50
HgJ_2	0,72	CdJ_2	0,58

Приведенные в таблице цифры указывают на то, что значение доли ковалентной связи в большинстве простых галогенидов ртути и кадмия колеблется около 0,5. Это значит, что природа ковалентной связи в этих соединениях близка к одноэлектронной связи, что позволяет нам написать электронно-структурные формулы некоторых из этих соединений в следующем виде:



Из приведенных формул видно, что распределение электронной плотности, например, в $CdBr_2$ совершенно равномерно; на долю атомов брома приходится электронная плотность, обеспечивающая им заряд, равный минус $^1/_2\ e$, в то время как атом кадмия получает противоположный заряд, равный $+1e$. В молекуле HgF_2 электроны одноэлектронной связи несколько больше сдвинуты к атомам фтора, вследствие чего на этих атомах возникают заряды, равные $-0{,}59\ e$. Соответственно атом ртути получает заряд, равный $+1{,}18\ e$.

Напротив, в молекуле HgJ_2 электрон одноэлектронной связи в значительной мере сдвинут к атому ртути, вследствие чего связь между атомами ртути и иода приближается к двухэлектронной связи. Учитывая долю ковалентной и ионной связи, электронно-структурную формулу этой молекулы можно представить в следующем виде:

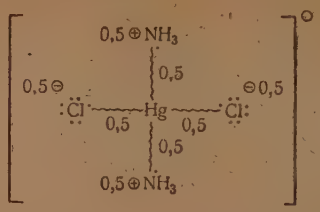


При полном переходе электрона одноэлектронной связи к атому Hg получилась бы молекула HgJ_2, содержащая две двухэлектронные связи: $\dot{J} - Hg - \dot{J}$.

Подобное перераспределение электронной плотности между атомом ртути и двумя атомами галоида может происходить независимо в пределах каждой из двух электронных орбит атома ртути, поэтому замена одного галоида на другой, привносящий большую или меньшую долю ковалентной связи, чем первый, не скажется на химическом характере первого атома галоида.

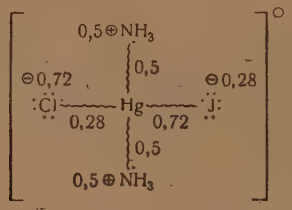
Совершенно иные соотношения в распределении электронной плотности будут наблюдаться в том случае, когда атом ртути образует четыре одноэлектронные связи с четырьмя аддендами, электроны которых попарно занимают одну из имеющихся

электронных орбит атома ртути. Возьмем для примера транс-дихлордиамминртуть, электронно-структурная формула которой должна быть написана в следующем виде:



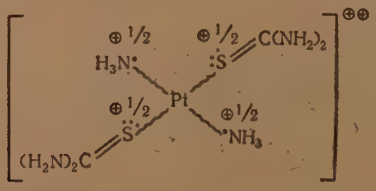
В этом соединении атомы хлора, лежащие на диагонали квадрата, образуют две одноэлектронные связи с атомом ртути, причем электроны, образующие одноэлектронные связи, занимают в центральном атоме одну из имеющихся электронных орбит. Совершенно очевидно, что доли ковалентной и ионной связи этих атомов равны между собой и оба атома равноценны в энергетическом и химическом отношениях.

Точно так же две группы NH_3, лежащие на второй диагонали квадрата и образующие две одноэлектронные связи, занимают вторую электронную орбиту атома ртути. Заменим один из атомов хлора атомом иода, предположив, что последний входит в молекулу с долей ковалентной связи, равной 0,72, и долей ионной связи, равной 0,28 *е*, как это имело место в простом галогениде ртути. Тогда, чтобы сохранилось равенство в распределении электронной плотности на электронной орбите атома ртути, необходимо, чтобы у атома хлора доля ковалентной связи уменьшилась с 0,5 до 0,28 *е*, а доля ионной связи возросла с 0,5 до 0,72 *е*. Электронно-структурная формула такого комплекса должна быть представлена в следующем виде:



В результате такого перераспределения электронной плотности прочность связи атома хлора с центральным атомом ртути сильно ослабится. Совершенно очевидно, что одноэлектронные связи атома ртути с атомами азота при этом затронуты не будут, так как электроны этих связей, как указывалось выше, занимают вторую электронную орбиту в атоме ртути.

Изложенные выше представления, по нашему мнению, с предельной ясностью выясняют механизм эффекта трансвлияния, его физико-химическую сущность. Совершенно естественно, что все имеющиеся экспериментальные данные, полученные при исследовании закономерности трансвлияния различными химическими и физико-химическими методами, подтверждают развитые нами выше представления. Убедительным доказательством правильности развиваемых нами взглядов является, по нашему мнению, реакция взаимодействия тиомочевины с цис- и транс-дихлордиамминплатиной. Н. С. Курнаков показал, что при действии тиомочевины на цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ промежуточный продукт — цис-$[Pt(NH_3)_2(ThiO)_2]Cl_2$ не образуется. Напротив, при действии тиомочевины на транс-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ образуется транс-$[Pt(NH_3)_2(ThiO)_2]Cl_2$:



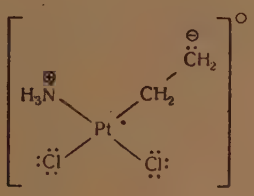
Неустойчивость цис- $[Pt(NH_3)_2(ThiO)_2]Cl_2$ объясняется обычно тем, что тиомочевина, обладая большой величиной трансвлияния, лабилизует стоящие к ней в транс-

положении молекулы аммиака, которые и замещаются избыточными молекулами тиомочевины.

Лабилизация молекул аммиака молекулами тиомочевины, с развиваемой нами точки зрения, происходит вследствие того, что тиомочевина, образуя более прочную одноэлектронную связь с атомом платины, уменьшает прочность одноэлектронных связей молекул аммиака с платиной, занимающих те же электронные орбиты в центральном атоме, что и молекулы тиомочевины. Напротив, в транс-$[Pt(NH_3)_2(ThiO)_2]Cl_2$ молекулы аммиака не лабилизованы тиомочевиной, так как две молекулы аммиака занимают одну электронную орбиту, а две молекулы тиомочевины — другую электронную орбиту в атоме платины, которые между собой не связаны. Поэтому реакция останавливается на образовании транс-соединения.

Так же объясняются реакции взаимодействия аммиака и аминов с тетрацидоплатоатами типа $K_2[Ptx_4]$, приводящие к образованию диацидодиаминов цис-конфигурации (закономерность Пейроне), реакции расщепления тетраминов типа $[PtA_4]x_2$, приводящие к диацидодиаминам транс-конфигурации (закономерность Иергенсена), а также различные отклонения от этих закономерностей. Поэтому мы не будем останавливаться здесь на этих вопросах, а разберем лишь более детально весьма интересные работы А. Д. Гельман [9] с соединениями двухвалентной платины, в которых имеются координационно связанные молекулы этилена, ацетилена и других ненасыщенных молекул. А. Д. Гельман обнаружила очень высокое трансвлияние этилена и пришла к выводу, что в отличие от соединений платины с аминами, где амины являются донорами, а платина акцептором электронной пары, в случае этилена донором электронов выступает платина, а акцептором этилен. Накопление электронов между этиленом и платиной является причиной повышенного трансвлияния этилена. Такого же мнения придерживается и И. И. Черняев [10], который указывает, что «этилен, как это ни странно, окисляет платину при своем вхождении во внутреннюю сферу». В образовании донорской пары участвуют те электроны, которые теряются атомом платины при окислении ее в четырехвалентное состояние, и поэтому соединения двухвалентной платины становятся сходными с соединениями четырехвалентной платины.

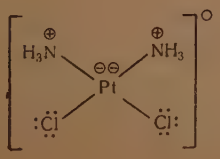
Нам представляется, что подобное объяснение свойств соединений двухвалентной платины, содержащих этилен, является неубедительным. Если стать на точку зрения И. И. Черняева и А. Д. Гельман, согласно которой в образовании ковалентной связи между центральным атомом и присоединенными молекулами и ионами принимает участие пара электронов, то электронно-структурная формула, например, соединения $[PtC_2H_4NH_3Cl_2]$ должна быть написана в следующем виде:



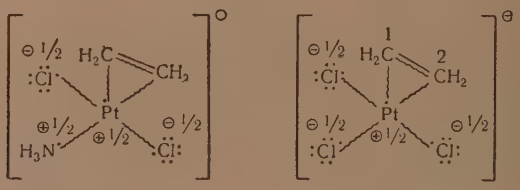
Из приведенной формулы видно, что этилен принимает пару электронов от атома платины, причем двойная связь исчезает, и у одного из атомов углерода образуется октет электронов и отрицательный заряд, равный 1 *e*. Одновременно на атоме азота возникает положительный заряд, также равный 1 *e*, вследствие чего комплекс в целом оказывается нейтральным.

Однако такое распределение зарядов должно быть невыгодным в энергетическом отношении. Кроме того, как видно из написанной выше формулы, никакого «накопления» электронов между этиленом и атомом платины нет. Напротив, в обычном соединении двухвалентной платины, например в цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, следует ожидать большего накопления электронов между атомом платины и присоединенными молекулами аммиака, чем в приведенном выше соединении платины, содержащем этилен.

Это видно из электронно-структурной формулы этого соединения, написанной по правилам донорно-акцепторной связи:

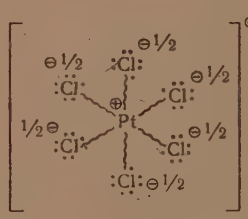


С точки зрения теории одноэлектронной связи, в особых свойствах этиленсодержащих соединений двухвалентной платины нет ничего удивительного. Этилен, как и амины, использует один из электронов двойной связи на образование одноэлектронной связи с платиной. Между двумя атомами углерода также образуется одноэлектронная связь, вследствие чего один из атомов углерода будет иметь незаполненную электронную оболочку из семи электронов. Очевидно, что этот атом углерода будет стремиться заполнить свою электронную оболочку до октета. Заполнение электронной оболочки атома углерода может произойти за счет одного из электронов атома платины, причем, само собой разумеется, что этот процесс является процессом образования одноэлектронной связи. Таким образом, здесь происходит не односторонний процесс окисления этиленом атома платины, а своеобразное взаимное окисление — восстановление. На основании изложенного строение соединений $[PtC_2H_4NH_3Cl_2]$ и $K[PtC_2H_4Cl_3]$ следует представить следующими электронно-структурными формулами (I) и (II):



Из приведенных формул прежде всего видно, что этилен занимает не одно, а два координационных места, т. е. этилен образует две одноэлектронных связи с центральным атомом платины. Платина образует всего пять одноэлектронных связей.

Один из электронов платины (обозначен точкой при атоме платины) занимает место шестого заместителя, вследствие чего платина в приведенных выше соединениях имеет координационное число, равное шести, и по этому признаку приближается к четырехвалентной платине. Однако формально мы должны признать, что приведенные выше соединения двухвалентной платины, содержащие этилен, следует отнести к соединениям трехвалентной платины, так как в соединениях четырехвалентной платины центральный атом, как правило, сохраняет положительный заряд, равный $+1\,e$, что видно, например, из следующей электронно-структурной формулы комплексного иона $[PtCl_6]^{\ominus\ominus}$



Все изложенное выше позволяет определить причину высокого трансвлияния этилена. Если рассмотреть этиленсодержащее соединение платины, изображенное, например, формулой (II), то следует признать, что одноэлектронные связи двух атомов хлора, лежащие по диагонали, занимают одну электронную орбиту, два электрона, образующие одноэлектронную связь Pt~~~~~~~~~~C^1 — вторую, а электроны, образующие связи Pt~~~~~~~~~~Cl и Pt~~~~~~~~~~C^2 — третью электронную орбиту в центральном атоме платины.

Если теперь предположить, что атом углерода образует с атомом платины прочную одноэлектронную связь, т. е. что электрон в связи Pt~~~~~~~~~~C^2 более смещен к атому платины, то на основании всего изложенного выше станет понятной лабилизация атома хлора, находящегося в транс-положении к группе CH_2, обозначенной цифрой 2.

Таким образом, из всего изложенного выше следует, что для выяснения физико-химической сущности эффекта трансвлияния должны быть выяснены прежде всего следующие три основных положения: 1) природа сил комплексообразования, т. е. природа химических связей в ковалентных комплексных соединениях, 2) направление связей в пространстве и распределение электронов, образующих эти связи, на электронных орбитах центрального атома и 3) изменение электронной плотности при изме-

нении химического характера одного из аддендов, занимающего один из концов диагонали квадрата или же оси октаэдра.

Первый вопрос, как это показано выше, решен нами в том смысле, что химические связи в ковалентных комплексных соединениях представляют собой большей частью одноэлектронные связи типа A~~~~~~~~~~B, в которых электрон, осуществляющий одноэлектронную связь, может представляться как центральным атомом, так и аддендом. Ответ на второй вопрос состоит в том, что адденды, занимающие противоположные концы диагонали квадрата или октаэдра, образуют одноэлектронные связи под углом 180°, а электроны двух противолежащих связей занимают в центральном атоме одну и ту же электронную орбиту.

Наконец, изменение электронной плотности, а следовательно, и прочности связи адденда с центральным атомом, при изменении характера одного из аддендов, занимающих противоположный конец диагонали квадрата, происходит таким образом, что увеличение электронной плотности между вступившим аддендом и центральным атомом приводит к уменьшению электронной плотности между центральным атомом и противолежащим аддендом, вследствие чего связь между ними ослабляется. В этом, собственно говоря, и заключается эффект трансвлияния.

Однако, чтобы полностью раскрыть сущность эффекта трансвлияния, необходимо дать также его количественную характеристику. Эта количественная характеристика закономерности трансвлияния может быть дана в настоящее время только на основе химических и физико-химических методов исследования. Основным в этом направлении должен быть, по нашему мнению, термохимический метод, который должен привести к определению энергии ковалентной одноэлектронной связи типа A~~~~~~~~~~B, а также энергии семиполярной ординарной связи типа $A^{\oplus 1/2}$~~~~~~~~~~$B^{\ominus 1/2}$, содержащихся в ковалентных комплексных соединениях. Когда таким образом будет решен вопрос об энергии связи в ковалентных комплексах, то этим будет количественно определен и эффект трансвлияния. Основой такой количественной характеристики эффекта трансвлияния являются, по нашему мнению, работы К. Б. Яцимирского [7] по термохимии трансвлияния, которые должны быть пересмотрены с точки зрения высказанных нами выше представлений, а также представлений И. И. Черняева и А. Д. Гельман. Эти авторы высказали предположение о том, что производимое группой трансвлияние должно быть тем больше, чем более ковалентна ее связь с центральным атомом. Это положение оставалось непонятным, однако с точки зрения развитых нами выше представлений оно становится понятным и обоснованным.

В заключение мы должны заметить, что в литературе до настоящего времени встречаются утверждения о том, что «теория резонанса», применяя законы квантовой механики, якобы решила вопрос о направленности октаэдрических и квадратных связей. При этом обычно ссылаются на теорию S—p- и d—s—p-гибридизации, развитую Паулингом [11] и др. Эта теория является, по нашему мнению, полностью несостоятельной.

Несостоятельность и лженаучность этой теории ярко проявилась при попытке ее приложения к объяснению эффекта трансвлияния. Я. К. Сыркин [12] сделал попытку объяснить трансвлияние на основе допущения в комплексных соединениях двухвалентной платины d — s-гибридизации, причем он по существу пришел к отрицанию трансвлияния как такового, так как по Сыркину трансвлияние есть кажущийся эффект, обусловленный «пис-закреплением» групп, расположенных рядом с наиболее ковалентно-связанным заместителем.

Неспособность «теории резонанса» объяснить явление трансвлияния ясно указывает на то, что теория d—s—p-гибридизации, положенная в основу этого объяснения, также не состоятельна, как и сама «теория резонанса».

Из всего изложенного в этой статье следует, что при образовании ковалентного комплексного соединения центральный атом не использует никаких дополнительных орбит. Центральный атом, образуя с аддендами одноэлектронные связи, использует те электроны и те орбиты, которые используются им при образовании простых соединений. Разница между простыми и комплексными соединениями заключается лишь в том, что первые содержат обычные, хорошо известные химикам, двухэлектронные связи, а вторые — одноэлектронные связи. Одноэлектронные связи в ковалентных комплексных соединениях образуются под углом 180°, что приводит к октаэдрической или квадратной конфигурации комплекса.

Таким образом, на основе всего изложенного мы приходим в выводу о том, что только приняв существование одноэлектронных связей в ковалентных комплексных соединениях, мы можем объяснить как причины, так и механизм эффекта трансвлияния. В этом направлении и должны, по нашему мнению, предприниматься дальнейшие исследования этого вопроса.

Украинский научно-исследовательский
углехимический институт
Харьков

Поступила
11.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев, Изв. Ин-та по изучению платины, 4, 213, 1926; 5, 118, 1927.
2. А. А. Гринберг, Изв. Ин-та по изучению платины, 10, 58, 1932.
3. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, т. II, 1935, стр. 777.
4. И. И. Черняев, Усп. химии, 5, 1169, 1936.
5. К. П. Медведев, Журн. физ. химии, 27, 451, 1953.
6. К. Б. Яцимирский, Журн. физ. химии, 25, 221, 1951.
7. К. Б. Яцимирский, ДАН, 72, 307, 1950.
8. К. Б. Яцимирский, Журн. общ. химии, 17, 2019, 1947; ДАН, 58, 1407, 1947.
9. А. Д. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Изд. АН СССР, 1945.
10. И. И. Черняев, Усп. химии, 16, 385, 1947.
11. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
12. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, 67, 1948.

13

СОДЕРЖАНИЕ

Ю. К. Делимарский и А. А. Колотий. Электрохимическое исследование системы Sn — Na 1169
А. Д. Степухович и Г. И. Кац. Кинетика и механизм распада углеводородов. III. Кинетика и механизм термического распада дивинила при низких давлениях 1174
А. З. Кулишенко. Уравнение кривой поглощения излучения в активном слое образца для S^{35} 1186
Р. Л. Мюллер. О теплоемкости ионно-атомновалентных твердых веществ. 1193
А. А. Воробьев и Е. К. Завадовская. Электрическая прочность и химическая устойчивость соединений 1210
Ф. А. Петрачков и В. А. Гольцшмидт. О влиянии растворителя на кинетику реакций Меншуткина 1213
В. Л. Бонч-Бруевич и Ф. Ф. Волькенштейн. Понятие «неоднородной поверхности» в теориях адсорбции 1219
Е. И. Познер и В. К. Бирюкова. Растворимость соли в присутствии двух других солей с общим ионом. II 1225
Е. А. Каневский. Электродный потенциал и электрохимический потенциал электрона в металле 1228
М. Б. Нейман. Кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических и биохимических процессов. I. Теория метода 1235
М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов и В. Б. Миллер. Исследование влияния структуры молекул на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. I 1243
С. Д. Громаков. Методы расчета свойств тройных систем по данным для двойных систем 1257
Л. М. Шамовский и М. И. Гостева. Аддитивное окрашивание смешанных кристаллов $KCl — CdCl_2$ 1266
Г. Д. Любарский, С. К. Мериляйнен и С. Я. Пшежецкий. Кинетика дегидрирования н-бутана 1272
Н. А. Щеглова и С. Я. Пшежецкий. Кинетика дегидрирования н-бутилена 1280
Т. Н. Белина и А. И. Красильщиков. Кинетика электрохимического восстановления кислорода 1286
К. Б. Ядимирский и Е. К. Золотарев. К термодинамике оксалатных комплексов 1292
Н. М. Баженов и М. В. Волькенштейн. Оптическая активность и поворотная изомерия 1299
Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн и Т. В. Выдревич. Исследование оптической активности газообразного метилвинилкарбинола 1310
М. В. Волькенштейн и В. И. Бревдо. Влияние межмолекулярного взаимодействия на поворотную изомерию 1313
В. Н. Васильева и Е. Н. Гурьянова. Строение 2-меркаптобензтиазола и некоторых его производных 1319
И. В. Кротов. К вопросу о составе и механизме образования пленки на железе, полученной щелочным воронением 1327
Г. С. Каретников. Наличие в концентрированных растворах соляной кислоты недиссоциированных молекул 1331

Дискуссия

Л. И. Антропов. Перенапряжение водорода и природа электрохимических процессов 1336
К. П. Медведев. Природа закономерности трансвлияния 1353

Т-05178 Подписано к печати 10/VIII 1954 г. Печ. л. 16,44+1 вклейка
Уч.-изд. л. 19,6 Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 6. Зак. 414 Тираж 4475 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 18 руб.